UNTERSUCHUNGEN

ÜBER DAS

ADSORPTIONSVERMÖGEN

UND DIE

HYGROSKOPIZITÄT

DER

BODENKONSTITUENTEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT VON

ARNOLD FREIHERR VON DOBENECK.

HEIDELBERG.
CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.
1892.

UNTERSUCHUNGEN

ÜBER DAS

ADSORPTIONSVERMÖGEN

UND DIE

HYGROSKOPIZITÄT

DER

BODENKONSTITUENTEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT VON

ARNOLD FREIHERR VON DOBENECK.

HEIDELBERG.
CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.
1892.

Separatabdruck aus: Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik (Zentralblatt für Bodenphysik, Agrar-Meteorologie und Pflanzenphysik). Herausgegeben von Prof. Dr. E. Wollny in München. Bd. XV. Heft 3/4. Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg.

———×———

SEINEN THEUREN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Referenten:

Professor Dr. Michaelis.
Professor Dr. Matthiessen.
Professor Dr. Heinrich.

Untersuchungen über das Adsorptionsvermögen und die Hygroskopizität der Bodenkonstituenten.

Der Ausdruck «Adsorption», welcher in der Ueberschrift an die Stelle des in der Agrikulturphysik bisher gebräuchlichen «Absorption», zuweilen auch «Kondensation» getreten ist, bedarf wohl vor Allem einer kurzen Rechtfertigung. Auf den Vorschlag *E. du Bois-Reymond*'s bediente sich schon *Heinr. Kayser*[1]) in seinen Untersuchungen über die Verdichtung von Gasen an Glasoberflächen dieser Bezeichnungsweise mit dem Bemerken, daß dieselbe sehr passend die Verdichtung von Gasen an der Oberfläche fester Körper unterscheide von der Absorption der Gase in Flüssigkeiten, welch' letztere sich innerhalb der Zwischenräume der Körpermoleküle abspiele und jedenfalls auf anderen Gesetzmäßigkeiten beruhe. In der Bodenphysik hat man es nun nicht nur häufig mit der zuletzt erwähnten mit Absorption bezeichneten Erscheinung der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten zu thun, sondern es dient hier diese Bezeichnung auch noch einem dritten Vorgange, der Aufnahme und Umsetzung gewisser Nährsalzlösungen durch die hypothetischen Kolloidsubstanzen der Ackererde, beides Erscheinungen, welche mit der in Rede stehenden nicht identifizirt werden können. Aehnliches gilt für den namentlich in der älteren Litteratur vielfach gebrauchten Ausdruck «Kondensation». Auch hier befindet man sich in der mißlichen Lage, einer Bezeichnung verschiedene Begriffe unterlegen zu müssen, was der Klarheit desselben nothwendig Eintrag thun muß. Aus diesen Gründen wurde nach dem Vorgehen genannten Forschers auch in nachstehender Arbeit das Wort

[1]) Annalen der Physik. N. F. XIV. p. 450.

«Adsorption» stets gebraucht, wo es sich um die Verdichtung von Gasen durch feste Körper handelte, für die Adsorption des Wassergases aber das herkömmliche Wort «Hygroskopizität» beibehalten, was sich um so mehr rechtfertigt, als dieselbe einige leicht erklärliche Abweichungen von den für die Adsorption der Gase gültigen Gesetzmäßigkeiten zeigt.

Was nun die Erscheinung der Gasverdichtung an sich betrifft, so ist dieselbe, seitdem *Fontana* und *Scheele* im Jahre 1777 zum ersten Male auf sie aufmerksam wurden, schon vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden, was wohl zum Mindesten als ein Argument für ein allgemeineres Interesse angesehen werden kann. Vergleicht man aber die gewonnenen Resultate mit der aufgewendeten Zeit und Mühe zu derselben, so kann man sich nicht verhehlen, daß die Erkenntniß dieser Erscheinung nicht die entsprechende Förderung erfahren hat, wie es hätte sein müssen, wenn dieselbe auf den einfachen Vorgängen beruhen würde, wie lange Zeit angenommen wurde. Schon die interessanten Versuche von *Magnus*[1]) (1853) sowie die später in ähnlicher Weise von *Chappuis*[2]) zur Gewinnung absoluter Zahlen angestellten Untersuchungen, welche aber in dieser Hinsicht resultatlos blieben, mehr noch die äußerst instruktive Kontroverse zwischen *Robert Bunsen* und *Heinr. Kayser*, welche sich in *Wiedemann*'s Annalen 1885 und 1886 abspielte, waren ganz dazu angethan, die Komplizirtheit dieser Erscheinung darzuthun, und die bis dahin allgemein gültige Ansicht über die Adsorption zum Mindesten völlig abzuändern.

Bekanntlich nahm man zur theoretischen Begründung der Adsorption an, daß die Grenzmoleküle fester Körper auf die sie umgebenden Gasmoleküle wie selbstständig gravitirende Körper eine anziehende Kraft äußern, welche in kleinen Abständen große Werthe erreicht, mit wachsender Entfernung aber sehr rasch abnimmt. Vermöge dieser Anziehung bleibt ein Theil der Gasmoleküle am adsorbirenden Körper haften, und es entsteht in unmittelbarster Nähe der Körperoberfläche eine Anhäufung von Gasmolekülen, deren Zahl von der mittleren Geschwindigkeit und Weglänge derselben abhängig ist. Alles, was auf die letzteren von Einfluß

---

[1]) *Poggendorff*'s Annalen 89. p. 604.
[2]) *Wiedemann*'s Annalen 8. p. 1.

ist, also Temperatur und Druck, ändert im entgegengesetzten Sinne die Zahl der angehäuften Moleküle, mithin die Dicke der adsorbirten Schicht. Haben, so schloß man weiter, Temperatur und Druck einen konstanten Werth erreicht, so tritt ein stationärer Zustand ein, in welchem ebensoviele Moleküle von der Wandschicht des Körpers ausgesendet, als aufgenommen werden.

Lange Zeit hindurch behauptete diese Definition der Adsorptionserscheinung allseitige Herrschaft, bis es die gewaltige Autorität *Bunsen*'s unternahm, auf die Unvollkommenheit derselben aufmerksam zu machen, und neue Gesichtspunkte für die Beurtheilung derartiger Vorgänge aufzustellen, indem er die Adsorption in direkten Zusammenhang mit den bis dahin unbekannten feinsten Wasserschichten brachte. Doch wird die geschichtliche Entwickelung dieser Wesensfrage wohl am besten durch eine kurze Uebersicht über die hierüber bestehende rein physikalische Litteratur wiedergegeben werden können.

I. Allgemeine Litteraturübersicht.

Nachdem *Fontana* (1777) das Vorhandensein der Eigenschaft zahlreicher poröser Körper, Gase an ihrer Oberfläche festzuhalten, konstatirt hatte, ohne aber wesentliche Gesetzmäßigkeiten aus seinen Untersuchungen abzuleiten, und nachdem diese Beobachtung von *Morozzo, Rouppe* und *Norden*[1]) (1800) experimentelle Bestätigung erfahren hatte, war es zuerst *Saussure*[2]), welcher sich (1812—1814) eingehender mit diesem Gegenstand beschäftigte. Derselbe benützte zu seinen Untersuchungen ausgeglühte Substanzen, was, wie später hervorgehoben wird, von besonderer Bedeutung ist. Die abgeleiteten Schlußfolgerungen waren:

1) Den untersuchten porösen Körpern steht ein Verdichtungsvermögen zu.
2) Die Verdichtungsgröße variirt mit der Gestalt und Größe der Poren.
3) Verschiedene Substanzen besitzen auch ein verschiedenes Verdichtungsvermögen.

---

[1]) *O. Lehmann*, Molekularphysik. II. Theil. p. 83.
[2]) *Gilbert*'s Annalen 47. p. 113.

4) Derselbe Körper verdichtet von verschiedenen Gasen verschiedene Mengen.

5) Leichter kondensirbare Gase werden im Allgemeinen auch leichter verdichtet.

6) Bei höheren Temperaturen gelangt weniger zur Verdichtung.

7) Bei höheren Drucken mehr als bei niederen.

8) Mit dem Verdichtungsprozeß geht eine Wärmeentwickelung Hand in Hand.

R. A. Smith[1]) fügte auf Grund seiner Untersuchungen noch einige weitere Resultate hinzu, nämlich:

1) Kohle verdichtet aus einem Gemisch verschiedener Gase mit einer gewissen Auswahl. Dieselbe entnimmt der atmosphärischen Luft eine Zeit lang nur Sauerstoff.

2) Mit Stickstoff gesättigte Kohle in andere Gase gebracht giebt erst einen Theil des aufgenommenen Gases ab, bevor sie von Neuem verdichtet.

3) Mit Sauerstoff gesättigt giebt sie weder durch Erwärmung, noch durch Behandlung mit siedendem Wasser den einmal aufgenommenen Sauerstoff wieder ab, vielmehr erscheint derselbe unter solchen Umständen als Kohlensäure.

Joulin[2]), welcher wie alle vorhergenannten Forscher mit ausgeglühter Kohle operirte, gelangte unter Anderem auch zu nachstehenden Resultaten.

---

[1]) *Liebig's* Annalen. Suppl. 2.

[2]) Comptes rendus XC. p. 741—744.

Es besteht noch eine große Anzahl von älteren Arbeiten hierüber, welche aber, als dieser Betrachtung zu fern liegend, hier nur namentlich aufgeführt sein sollen:

Jamin und *Bertraud* . . .	Comptes rendus XXXVI. p. 994.
Stenhouse	*Johnson,* Wie die Feldfrüchte sich nähren. p. 177.
Calvert	Journ. of the chem. soc. XX. 293.
Faraday	Experimental researches. p. 558, 633.
Chiozza	Kosmos I. 1852.
Degen	*Poggendorff's* Annalen 38. p. 449.
Waidele	Ebendaselbst 59. p. 255.
Magnus	Ebendaselbst 89. p. 604.

1) Für Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff ist die Sättigung eine augenblickliche, wenigstens geschieht dieselbe zu rasch, um durch die zu Gebote stehenden Mittel gemessen zu werden.

2) Für Kohlensäure wächst die Zeit bis zur Sättigung bei gleichbleibender Temperatur mit dem Druck, und nimmt ab bei gleichbleibendem Druck mit steigender Temperatur.

3) Für Gasgemische ist die Zeit bis zur Sättigung eine längere als die für jedes einzelne Gas.

Im Jahre 1885 stellte nun *H. Kayser*[1]) mit größter Genauigkeit unter Berücksichtigung aller bisher bekannten Momente, welche die Adsorptionsgröße zu beeinflussen vermögen, also Temperatur, Druck und Oberfläche, Versuche über die Adsorption an Glasfäden an, um die Abhängigkeit derselben von Druck und Temperatur in absoluten Zahlen darstellen zu können. War einmal die adsorbirte Menge für ein leicht adsorbirbares Gas an einer bekannten Oberfläche bekannt, so konnte dann umgekehrt die Oberfläche eines äußerst feinen Glaspulvers aus der verdichteten Menge berechnet werden, und ein solches Pulver hätte dann zu Versuchen dienen können, in denen es sich um weniger leicht adsorbirbare Gase handelte. War die Eingangs gegebene Definition richtig, so mußte dieser logisch auf jene Definition aufgebaute Versuchsplan zu einem Resultate führen, genannter Forscher hätte also erfahren müssen, welche Gasmenge die Quadrateinheit Glasoberfläche unter einem bestimmten Druck und bei bestimmter Temperatur festzuhalten im Stande sei. Schon der Umstand aber, daß noch bis heute eine solche absolute Zahl nicht bekannt ist, läßt erkennen, daß der Endzweck auf dieser Basis nicht zu erzielen war. Genannter Forscher mußte diesen Versuchsplan aufgeben, da er sehr bald zur Einsicht gelangte, daß die Adsorptionsgröße nicht allein, neben Druck und Temperatur, von der Oberfläche des Materiales bestimmt werde, sondern daß noch ein Moment unberücksichtigt geblieben sein mußte, über dessen Natur er sich keine Rechenschaft zu geben wußte. Inwiefern diese Wahrnehmung auch durch die eigenen Versuche

---

Quinke . . . . . *Poggendorff*'s Annalen 108. p. 326.
Smith . . . . . *Knop*, Kreislauf des Stoffs. Bd. II. p. 12.
Chappuis . . . . . *Wiedemann*'s Annalen 8. p. 1.
u. A. m.

[1]) *Wiedemann*'s Annalen XIV. p. 450.

bestätigt wird und welche Vermuthungen sich hieran knüpfen lassen, wird sich erst im experimentellen Teil dieser Arbeit ergeben [Versuchsreihe I]. Im Uebrigen ergaben die *Kayser*'schen Versuche:

1) Läßt man Glasfäden, welche längere Zeit bei hohen Temperaturen getrocknet waren, mit Kohlensäure in Berührung, so wird Kohlensäure verdichtet. Dieser Prozeß erreicht in wenigen Stunden sein Ende.

2) Druckerhöhung führt eine Vermehrung der Verdichtung herbei.

3) Mit Temperaturerhöhung nimmt die Verdichtung ab.

Kurze Zeit darauf trat *Bunsen*[1]) mit einer Abhandlung über die Adsorption von Gasen an Glasoberflächen hervor, welche zu gerade entgegengesetzten Resultaten führte. Diese waren:

1) Ein stationärer Zustand der Gasverdichtung wird keineswegs nach einigen Tagen oder Stunden erreicht, sondern nicht einmal nach Verlauf mehrerer Jahre. So hatte 1 qm Glasoberfläche adsorbirt:

Am Ende des ersten Jahres . . . . . 3,15 ccm CO_2
» » » zweiten » weitere . . . 1,10 » »
» » » dritten » » . . . . 0,88 » ».

2) Die instantane Druck- und Temperaturveränderung im Verlauf der drei Jahre veranlaßte niemals eine bemerkbare Loslösung verdichteter CO_2.

3) Plötzliche Quecksilberdruckänderungen innerhalb einer Atmosphäre ließen keine Veränderung im stetigen Verlauf der Verdichtung bemerken.

4) Innerhalb eines Temperaturintervalles von 0,8—23° C. erfolgte mit steigender Temperatur eine Beschleunigung, mit abnehmender eine Verzögerung der Gasverdichtung.

Ein Versuch von Seiten *Kayser*'s, die außerordentlichen Widersprüche in den beiderseitigen Resultaten auf eine Diffusion der CO_2 durch die gefetteten Glashähne an *Bunsen*'s Apparat zurückzuführen, wurde von Letzterem zurückgewiesen[2]). Ebenso zeigte es sich, daß es nicht die chemische Reaktion der CO_2 auf das alkalireiche Glas sein konnte, welche die Kohlensäureadsorption noch nach Jahren verursachte, und so konnten die Differenzen nur durch die Annahme erklärt werden, daß die ver-

---

[1]) *Wiedemann*'s Annalen XX. p. 545.
[2]) Annalen der Physik. N. F. XXII. p. 145.

schiedene Beschaffenheit der Glasfäden in beiden Fällen die Schuld an so auffallend widersprechenden Resultaten trug. Und in der That zeigte *Bunsen* in der genialen Veröffentlichung über Gasadsorption[1]) auf Grund eingehender Versuche, daß es die verschiedene Art der Trocknung war, welche den beiderseitigen Glasfäden derartig verschiedene Eigenschaften verlieh, daß sie sich bezüglich der Adsorption so grundverschieden verhalten konnten. Es sei bemerkt, daß *Bunsen* die Glasfäden bei mittlerer Temperatur mit Trockenstrom austrocknete, während *Kayser* dasselbe durch hohe Temperaturen erreichte.

Von der Ueberlegung ausgehend, daß kieselsaure Verbindungen selbst in der Hitze äußerst schwer zu trocknen sind, untersuchte *Bunsen* zunächst, wieviel Wasser das Glas bei verschiedenen Temperaturen in trockener Luft festzuhalten vermöge. Hierzu brachte er Glasfäden in einen völlig getrockneten Luftstrom und bestimmte mittelst der Gewichtszunahme von P_2O_5 die Wassermenge, welche der Luftstrom von den Fäden aufgenommen hatte. Nahm nun der Luftstrom bei einer bestimmten Temperatur kein Wasser mehr auf, so wurde der Versuch bei der nächst höheren Temperatur wiederholt. Das Resultat war, daß erst bei 503° keine weitere merkliche Wasserabgabe mehr stattfand.

Hieraus folgt also:

1) Um Glasfäden ganz vom Wasser zu befreien, müssen sie mindestens bei 500° längere Zeit erhitzt werden.
2) Bei niederen Temperaturen vermag Glas selbst in ganz trockener Luft Wasserschichten festzuhalten, deren Dicke betragen kann:

bei 23° bis zu 10,55 Millionstel mm
» 107° » » 7,03 » » .

Da nun das Wasser bis zu diesen Dicken nicht verdampft, kann
3) gefolgert werden, daß sich dasselbe unter einem Drucke befindet, welcher der Tension des Wassers für diese Temperaturen entspricht. Diese Drucke aber steigern sich bei dünnen Schichten bis zu Hunderten von Atmosphären.

Daß also äußere Druckänderungen von Bruchtheilen einer Atmosphäre gegen diesen enormen Kapillardruck verschwinden, also ohne merklichen Einfluß auf die Adsorptionsgröße sind, ist leicht verständlich; ebenso

[1]) Annalen der Physik. XXIV. p. 321.

läßt es sich erklären, daß solche unter hohem kapillaren Druck befindliche Wasserschichten große Mengen von Gasen aufzulösen vermögen, und daß diese Auflösung sehr langsam von statten geht.

So wäre mit der Entdeckung dieser von *Warburg* später sogenannten «permanenten Wasserschichten» die Eingangs gegebene Definition dahin abzuändern, daß eine Gleichgewichtslage zwischen Gas und Körper nicht eintritt, sobald Druck und Temperatur konstant geworden sind, sondern daß nunmehr die aufstoßenden Gasmoleküle in der permanenten Flüssigkeitsschicht absorbirt werden und so die Beendigung des Verdichtungsvorganges weit über den Zeitpunkt des Eintrittes einer Konstanz in Druck und Temperatur hinausgeschoben wird. Die ursprüngliche Definition besitzt nur dann Gültigkeit, wenn ein absolut trockener Körper sich in einer homogenen Gasatmosphäre befindet. Hier ist das Vorhandensein einer Wasserhaut ausgeschlossen und die Bildung einer Flüssigkeitsschicht, welche absorbirend auf das Gas einwirkt, fällt ebenso hinweg, als ja eine solche nur aus dem umgebenden Gas gebildet sein kann. Und doch können wir auch dann noch von einer Unvollständigkeit der mehrerwähnten Definition sprechen, wie nachstehende Betrachtung ersehen läßt.

Die Beobachtung, daß mit dem Adsorptionsvorgange eine Wärmeentwickelung verbunden sei, wurde schon frühzeitig von *Th. de Saussure* gemacht. Vom Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie bietet die Erklärung dieser Erscheinung keine Schwierigkeiten. Die durch die Verdichtung geminderte molekulare Bewegung setzt sich in Wärme um und verleiht so dem adsorbirenden Körper eine höhere Temperatur. Darnach müßten die frei werdenden Wärmemengen gleich sein den Kondensationswärmen, was aber durchaus nicht zutrifft. *Favre*[1]), welcher die Temperaturerhöhung bei Adsorptionsvorgängen gemessen, fand ein Verhältniß:

für SO_2	Adsorptionswärme	150,1	latente Kondensationswärme 88,3
» N_2O	»	148,3	» » 100,6
» CO_2	»	148,8	» » + Erstarrungswärme 138,7.

Die Annahme, es erfolge eine Verdichtung der Gase zu Flüssigkeiten, reicht also zur Erklärung der thermischen Verhältnisse nicht aus, bei

[1]) *Lehmann*, Molekularphysik II. p. 85.

Kohlensäureverdichtung nicht einmal die Annahme, es gehe das Gas in den festen Zustand über. Jedenfalls entstammt das Mehr an Wärme irgendwelchen chemischen Vorgängen bei der Verdichtung.

Der thatsächliche Beweis nun, daß mit der Adsorption die mannigfachsten chemischen Verbindungen und Entbindungen Hand in Hand gehen, ist durch viele Untersuchungen erbracht, ich möchte nur auf die *Ammon*schen Versuche[1]) bezüglich der Adsorption von H_2S u. CH_4 verweisen, wobei eine chemische Zersetzung der angewandten Gasarten schon dem Auge deutlich erkennbar wurde.

Gay[2]) machte ferner wahrscheinlich, daß sich bei Adsorption des Stickoxydes durch Eisenoxydulsalze Verbindungen bilden, welche je nach Druck und Temperatur variable sind. So bildet sich

bei 8° u. 1 Atmosph. Druck eine Verbindung von der Formel $3FeSO_4 + 2NO$
» 25° » 1 » » » » » » » $4FeSO_4 + 2NO$
» wenig höherer Temp. » » » » » $5FeSO_4 + 2NO$.

Die neuerdings von *Ch. J. Baker*[3]) über die Natur der adsorbirten Gase angestellten Versuche sprechen ebenfalls für die chemische Natur vieler Adsorptionserscheinungen.

Eine Temperatur von 450° ist nothwendig, um den trockenen Sauerstoff, der von der Kohle zurückgehalten wird, zu entfernen und zwar ist Kohlenoxyd das Hauptprodukt, Kohlensäure erscheint nur in geringen Mengen.

Weiter vermag nach *O. Lehmann*[4]) Sauerstoff in frisch geglühter Kohle schweflige Säure in Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure und Wasser, Phosphorwasserstoff in Phosphorsäure und Wasser, die Alkohole in entsprechende Säuren, verschiedene Kohlenwasserstoffe in Kohlensäure und Wasser überzuführen.

Hiermit kann also die Behauptung, daß das Gesammtresultat auch Gasmengen enthält, deren Anziehung durch chemische Differenz zwischen Gas und Körper veranlaßt war, welche allerdings erst unter Mitwirkung der erstgenannten Kräfte zu Stande kam, als hinlänglich erhärtet angesehen werden.

---

[1]) Forschungen a. d. Geb. der Agrikulturphysik. Bd. II. p. 1—46.
[2]) Comptes rendus 89. p. 410.
[3]) Journ. of the chem. soc. Vol. LI. p. 249.
[4]) *O. Lehmann,* Molekularphysik, II. Theil. p. 83.

Daß schließlich durch das Experiment noch Erscheinungen nachgewiesen werden können, welche auch durch alle angeführten Vorgänge nicht erklärt werden können, daß also zu den schon genannten 3 Einzelvorgängen mindestens noch ein weiterer hinzugefügt werden muß, wenn man es nicht vielleicht mit einem noch komplizirteren Zusammenwirken zu thun hat, das kann erst im Späteren ausführlicher behandelt werden. Hier möchte Verfasser nur der Vollständigkeit halber anführen, daß sich im Laufe der eigenen Versuche ein Vorgang bemerkbar machte, welcher nicht wie die ebengenannten proportional der Oberfläche, sondern proportional der Masse des Körpers zu- bezw. abnahm, und daß eine Reihe von Umständen die Vermuthung aufkommen ließen, man habe es neben den genannten Vorgängen auch noch mit einer Einwanderung von Gasmolekülen zwischen die Körpermoleküle, also mit einer der Diffusion nahestehenden Erscheinung zu thun.

Allem Gesagten zu Folge wäre endlich die mit Adsorption bezeichnete Erscheinung nicht mehr als die Wirkung einer einzigen Ursache der Oberflächenattraktion, sondern vielmehr als die Wirkung mehrerer getrennter Vorgänge aufzufassen, welche sich gegenseitig unterstützend ein Zurückhalten von Gasmolekülen an und in festen Körpern bewerkstelligen. Als solche Vorgänge sind bekannt:

1) Oberflächenanziehung.
2) Absorption in permanenten Flüssigkeitsschichten.
3) Chemische Reaktionen.
4) Der Diffusion verwandte Einwanderung von Gasmolekülen.

Der Hauptunterschied zwischen den einzelnen Vorgängen liegt in dem zeitlichen Moment. In allen jenen Fällen, in welchen ausgeglühte Substanzen den Untersuchungen dienten, die Bildung der permanenten Wasserschicht mithin ausgeschlossen war, einfache chemische Reaktionen aber schon durch Bestimmung des Versuchsmateriales hintangehalten waren, trat die Beendigung des Prozesses fast momentan ein. Die Oberflächenanziehung wirkt plötzlich. Allenfallsige Nachwirkungen, bedingt durch schwerfällige chemische Reaktionen oder durch Diffusion, wurden da, wo solche möglich waren, aus leicht erklärlichen Gründen übersehen. Stellt man nämlich die hier gemeinten chemischen Reaktionen bezüglich ihrer Intensität vorläufig mit dem Verwitterungschemismus in Parallele, so werden sich die auf solche Weise zurückgehaltenen Gasmengen inner-

halb der kurzen Versuchsdauer, welche derartigen Versuchen zugemessen war, jedenfalls völlig der Beobachtung entziehen. In gleicher Weise trat dann auch das nachträgliche Eindringen der Gasmoleküle in das Innere der festen Körper gegen die mächtige und plötzliche Oberflächenanziehung zurück, welch' letztere durch ihre momentane Beendigung gewissermaßen eine völlige Beendigung des Verdichtungsvorganges überhaupt simulirte.

Bezüglich der Dauer der Absorption in den permanenten Flüssigkeitsschichten lehrten die *Bunsen*'schen Untersuchungen, daß selbst nach Verlauf dreier Jahre ein Ende nicht erreicht werden konnte.

Wann chemische Reaktionen im obigen Sinne oder endlich die durch Moleküleinwanderung bedingte Aufnahme zum Abschluß kommen, darüber lassen sich höchstens Vermuthungen hegen. Angenommen es wirken die beiden erst genannten Vorgänge allein und gleichzeitig, so müßte eine hierfür aufgestellte Kurve, welche als Ordinate die aufgenommene Gasmenge als Abszisse die Zeit wiedergiebt, nahezu im rechten Winkel verlaufen. In der That aber zeigt eine solche für die eigenen Versuche wenigstens keinerlei streng geschiedene Intervalle, vielmehr verläuft dieselbe Anfangs steiler aufsteigend allmählich in eine der Abszisse nahezu parallele Linie. Gerade der Verlauf einer solchen Kurve könnte zu manchen theoretischen Betrachtungen über Qualität und Quantität der am Gesammtresultat betheiligten Einzelvorgänge Anlaß geben, aber Verfasser fühlt sich nicht dazu berufen, derartige Ausflüge in das Gebiet der molekularen Physik zu machen. Solange uns jedoch von dort nicht ein klares Bild von dem Vorgange der Gasverdichtung gegeben werden kann, solange wird auch der numerische Ausdruck einer in diesem Sinne noch geheimnißvollen Erscheinung beständig Vervollständigungen und Berichtigungen erfahren müssen, welche die Gewinnung endgültiger Zahlen wesentlich erschweren, eine genaue Diskussion derselben aber völlig unmöglich machen; denn je nachdem diese oder jene Ursachen oder auch das Zusammenwirken verschiedener Ursachen die Adsorption zu Stande bringen, je nachdem wird auch das Gesammtresultat unter wechselnden Bedingungen anderen Gesetzmäßigkeiten folgen. Es steht z. B. fest, daß chemische Vorgänge mannigfacher Art die Adsorption begleiten, ob aber die auf diese Weise adsorbirten Mengen dem Einfluß des Druckes und der Temperatur im selben Sinne unterliegen wie die durch Oberflächenwirkung adsorbirten Massen, ist zum Mindesten unwahrscheinlich.

Jenkins[1]) fand z. B., daß mit Zunahme der Temperatur die Adsorption des Ammoniakgases durch natürlichen und gebrannten Gyps vergrößert wird. Diese Resultate waren in einem Referate mit einem sehr berechtigten Fragezeichen versehen, da sie allen bisher gewonnenen Resultaten entgegen sind. Wäre es aber, ohne damit die gehegten Zweifel an der Richtigkeit der Resultate heben zu wollen, immerhin nicht möglich, daß man es hier mit einem Falle zu thun hat, in welchem eben die mit der Temperaturzunahme abnehmende Oberflächenwirkung gegenüber den mit steigender Temperatur zunehmenden Reaktionen derart zurücktritt, daß der Totaleffekt sich geradezu umkehrt?

Möge dieses Beispiel wenigstens der Ueberlegung Platz geben, ob man, noch bevor das Wesen der Adsorption richtig erkannt ist, an eine genaue Diskussion gewonnener Versuchsresultate, sowie an eine Verallgemeinerung so abgeleiteter Gesetzmäßigkeiten ohne Weiteres denken könne!

In Ermangelung dieser genauen Kenntniß aber scheint der vorstehende Versuch, die Adsorptionserscheinung auf ihre Ursachen zurückzuführen, wohl gerechtfertigt und Verfasser hat, weit entfernt davon, dasselbe erschöpfend gethan haben zu wollen, seinen Zweck schon erreicht, wenn nur einleitend die Ansicht gewonnen wird, daß die Adsorption in ihrem vollen Umfange nicht ein einfacher Vorgang, sondern eine Komplikation verschiedener Vorgänge ist.

II. Uebersicht der Speziallitteratur.

In Anbetracht des großen Umfanges der Litteratur über vorliegenden Gegenstand und bei der verschiedenen Behandlung, welche derselbe von Seiten der Experimentalphysiker einerseits und der Agrikulturphysiker andererseits erfahren hat, mußte eine Trennung vorgenommen werden in Arbeiten über Adsorption als eine Eigenschaft der Körper überhaupt und über Adsorption der Bodenarten in ihren Beziehungen zum Pflanzenleben. Die wichtigsten Arbeiten ersterer Art sind wohl im Vorigen genügend berührt, während die Litteratur der anderen Art, welche hier auch ein größeres Interesse zu beanspruchen hat, diesem besonderen Abschnitte vorbehalten wurde.

[1]) Forschungen a. d. Gebiete d. Agrikulturphysik. Bd. II. p. 169.

Die ältere Litteratur bis zum Jahre 1879 ist von *G. Ammon*[1]) in seinen Untersuchungen über die in Rede stehende Eigenschaft der Bodenarten ausführlich behandelt worden und kann hier mit dem Hinweis dahin füglich übergangen werden.

Ammon versuchte in den angezogenen Untersuchungen das Verhalten der Hauptbodengemengtheile, nämlich Quarz, Thon, Kalk, Eisenoxydhydrat, Gyps und Humus, in möglichst reinem und vollständig trockenem Zustande gegen verschiedene in der Atmosphäre und der Bodenluft enthaltene Gase unter verschiedenen Bedingungen festzustellen, wobei ihm zunächst die Beantwortung der Fragen, inwieweit die Gasverdichtung von der mechanischen Zerkleinerung und der chemischen Beschaffenheit des Materiales, ferner von der Temperatur abhängig, inwieweit jene Erscheinung auf physikalische und chemische Prozesse zurückzuführen sei, und in welcher Weise die einzelnen Gase von den Bodenbestandtheilen verdichtet werden, von besonderer Wichtigkeit erschien.

Die Menge des verdichteten Gases wurde durch Wägung festgestellt. Konstante Temperaturen erreichte er durch Anwendung heißen und kalten Wassers oder Eis. Die Gase wurden, bevor sie in den Adsorptionsapparat traten, zunächst durch entsprechende Wasch- und Trockenvorrichtungen gereinigt und hierauf auf dieselbe Temperatur gebracht, als die Bodenarten besaßen.

Versuchsreihe I und II.[2])

Einfluß der Feinheit des Materiales.

100 gr Quarzsand adsorbiren bei 17° C.			Wassergas.	Ammoniak.
No. I	Staub — 0,20	mm Korndurchmesser	0,287 gr	0,191 gr
» II	0,20 — 0,30	» »	0,237 »	0,164 »
» III	0,30 — 0,74	» »	0,137 »	0,138 »
» IV	0,74 — 1,80	» »	0,062 »	0,109 »
» V	1,80 — 2,50	» »	0,028 »	0,083 »

Resultat: Das Verdichtungsvermögen des Bodens für Gase ist um so größer, je feiner die Bodentheilchen sind.

---

[1]) Forschungen a. d. Gebiete der Agrikulturphysik. Bd. II. p. 1—46.

[2]) Die Nummern der Versuchsreihen sind die von *Ammon* gewählten.

Versuchsreihe IV.

Einfluß der Temperatur auf Ammoniakverdichtung.

100 gr der Substanz adsorbiren Ammoniak.

Temperatur.	Humus.	Eisenox.-hydr.	Gyps.	Kaolin.	Quarz.	$CaCO_3$
—10° C.	18,082 gr	7,266 gr	4,278 gr	0,379 gr	0,228 gr	0,405 gr
0 »	17,874 »	7,907 »	4,332 »	0,754 »	0,266 »	0,484 »
10 »	13,387 »	6,861 »	3,221 »	0,653 »	0,294 »	0,341 »
20 »	11,516 »	4,728 »	—	0,423 »	0,295 »	0,227 »
30 »	9,436 »	4,024 »	0,830 »	0,383 »	0,169 »	0,201 »
40 »	8,257 »	3,640 »	0,775 »	0,310 »	0,084 »	0,136 »

Resultat: Das Verdichtungsvermögen für Ammoniak nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

Bis hieher können die Resultate, zu welchen *Ammon* geführt wurde, auch mit den eigenen Versuchen in Einklang gebracht werden, wenn auch für die einzelnen Konstituenten andere numerische Werthe erhalten wurden.

Versuchsreihe III.

Einfluß der Temperatur auf Wassergasverdichtung.

100 gr der Substanz adsorbiren Wassergas.

Temperatur.	Humus.	Eisenoxydhydr.	Kaolin.	Quarz.	$CaCO_3$
—10° C.	8,451 gr	2,889 gr	1,823 gr	0,633 gr	0,071 gr
0 »	9,092 »	10,151 »	1,884 »	0,650 »	1,407 »
10 »	22,529 »	20,621 »	2,029 »	0,343 »	1,521 »
20 »	15,962 »	19,767 »	0,470 »	0,077 »	0,296 »
30 »	9,505 »	10,578 »	0,392 »	0,027 »	0,069 »

Resultat: Für Wassergas scheint das Maximum der Verdichtung bei ca. 10° C zu liegen; bei tieferer und bei höherer Temperatur nimmt von da die verdichtete Menge kontinuirlich ab.

An der Richtigkeit der hier gewonnenen Zahlen lassen sich aber sowohl auf Grund der eigenen Versuche, als auch nach der Art und Weise ihrer Gewinnung gerechte Zweifel hegen.

Wie ich durch persönliche Mittheilung in Erfahrung gebracht, hatte *Ammon* die Glasflaschen, in welchen er die Luft mit Wassergas sättigte, nicht bei einer konstanten Temperatur erhalten, sondern dieselben frei unter dem Einfluß der schwankenden Zimmertemperatur belassen, und diese unter wechselnden Temperaturen gesättigte Luft erst dann auf die gewünschte Temperatur gebracht. Daß er daher nicht mit einer gleichmäßig gesättigten Luft operirte, ist bei der verschiedenen Sättigungskapazität der Luft doch einleuchtend. Nimmt man die mittlere Zimmertemperatur als zwischen 10^0 und 20^0 liegend an, so war die Luft auch zwischen diesen Temperaturen gesättigt. Jede nachträgliche Erhöhung der Temperatur mußte dann den relativen Feuchtigkeitsgehalt derselben herabdrücken. Rechnet man nun hinzu, daß der Grad der Sättigung der Luft wohl von entschiedenstem Einfluß auf die verdichtete Wassergasmenge ist, so erklärt sich hieraus ganz natürlich die Abnahme derselben von 10^0 aus nach aufwärts, welche aber nicht durch die verschiedene Temperatur, sondern durch eben diesen verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeitsgehalt verursacht war.

Andererseits ist der Umstand, daß *Ammon* zur Erzielung konstanter Temperaturen auf die primitive Anwendung heißen und kalten Wassers angewiesen war, von wesentlichem Einfluß auf die Genauigkeit der gewonnenen Resultate; denn selbst bei Anwendung aller Hülfsmittel für Erhaltung konstanter Temperaturen ist ein Schwanken um Bruchtheile von Graden unausbleiblich und auch diese minimalen Schwankungen genügen, um bei Operation mit gesättigter Atmosphäre Niederschläge hervorzurufen, welche bei der an sich geringen Gewichtszunahme um so größere Fehler zu erzeugen vermögen, je größer und je häufiger diese Schwankungen sind. Daß aber solche Schwankungen unter den erwähnten primitiven Umständen eingetreten, und daß dieselben bei 10^0 größer und häufiger waren als bei 0^0, wobei das leicht zu handhabende schmelzende Eis zur Anwendung kam, ist wohl mit Bestimmtheit anzunehmen. Danach war auch die Niederschlagswassermenge, welche nicht hygroskopischer Natur, bei 10^0 größer als bei 0^0, und es fände auf diese Weise die geringere Aufnahme von Wassergas bei 0^0 eine begründete Erklärung.

Versuchsreihe V—IX.

Verdichtungsvermögen für verschiedene Gase.

100 gr der Substanz adsorbiren bei 17° C.

	CO_2	CH_4	H_2S	O.	N.
Humus	1,366 gr	9,459 gr	29,241 gr	—	1,183 gr
Eisenoxydhydrat .	2,832 »	15,822 »	54,175 »	0,238 gr	7,534 »
Gyps	0,165 »	4,699 »	58,651 »	0,680 »	5,131 »
Kaolin	0,006 »	2,964 »	8,556 »	—	0,391 »
Quarz	0,002 »	0,870 »	0,922 »	—	0,011 »
Kohlens. Kalk . .	0,005 »	0,996 »	2,319 »	—	1,834 »

Resultate:

1) Von den untersuchten Bodengemengtheilen besitzt das Eisenoxydhydrat das höchste, Quarz das geringste Verdichtungsvermögen. Dem Eisenoxydhydrat am nächsten steht der Humus, dann folgen in absteigender Reihe Gyps, Kaolin und kohlensaurer Kalk.

2) Von den verschiedenen wasserfreien Bodenkonstituenten wird die Kohlensäure nur von dem Eisenoxydhydrat in erheblicher Menge aufgenommen, die Aufnahme derselben durch Quarz, Kaolin, Gyps und kohlensauren Kalk ist in trockenem Zustande derselben verschwindend klein.

3) Das Verdichtungsvermögen der Bodenkonstituenten für Sauerstoff ist fast gleich Null.

Weitere Angaben desselben Verfassers lassen sich in folgende Ergebnisse zusammenfassen.

Bei der Aufnahme des Ammoniakgases aus einer vollständig damit erfüllten Atmosphäre bilden sich in den Bodenkonstituenten geringe Mengen von Salpetersäure. Ebenso werden bei der Verdichtung von Stickstoff durch Eisenoxydhydrat geringe Mengen Salpetersäure gebildet.

Bei Verdichtung des Sumpfgases treten in den Bodenkonstituenten empyreumatische Substanzen auf.

Schwefelwasserstoff wird bei der Verdichtung zum größten Theil unter Abscheidung von Schwefel zersetzt; geschieht die Verdichtung desselben durch Eisenoxydhydrat, so bildet sich auch Schwefeleisen.

Schwarz[1]) stellte vergleichende Versuche über die Hygroskopizität verschiedener Bodenarten an, indem er nach dem *Schübler*'schen Verfahren 100 Gramm der bei 100° C. getrockneten Substanz in Zinkkästchen in eine kontinuirlich mit Wassergas gesättigte Atmosphäre von 17,5° C. brachte und dieselben von 24 zu 24 Stunden wog.

Es nahmen Wassergas auf: 100 Gramm bei 100° getrockneter

	Moor-	Sand-	Lehm-	Thonboden.
Nach 1 Tag	7,7 gr	0,4 gr	1,6 gr	3,2gr
» 3 Tagen	12,2 »	0,7 »	2,1 »	4,9 »
» 5 »	13,9 »	0,9 »	2,4 »	5,5 »
» 7 »	15,2 »	1,0 »	2,6 »	6,1 »
» 10 »	16,7 »	1,2 »	2,7 »	6,7 »
» 20 »	18,5 »	1,4 »	3,1 »	7,6 »
» 30 »	19,5 »	1,4 »	3,3 »	8,3 »
» 40 »	20,1 »	1,4 »	3,6 »	8,7 »
» 50 »	20,5 »	1,4 »	3,7 »	9,1 »
» 60 »	21,0 »	1,4 »	3,7 »	9,2 »
» 70 »	21,6 »	1,4 »	3,7 »	9,2 ».

Bei der geringen Leistungsfähigkeit der *Schübler*'schen Methode aber, über welche ich, durch spezielle Versuche belehrt, später nähere Angaben zu machen gedenke, können die vorstehenden Zahlen nicht als absolut richtig hingestellt werden, wenn sie auch die relativen Unterschiede im Verhalten der einzelnen Bodenarten wahrheitsgetreu wiederzugeben vermögen. Immerhin erhellt aus Obigem, daß einmal die Dauer bis zur völligen Sättigung trotz der günstigsten Feuchtigkeitsverhältnisse eine außerordentlich lange ist, und daß ferner sowohl die Dauer als besonders die Menge der festgehaltenen Feuchtigkeit sich zunächst nach der Menge des vorhandenen Humus, nächstdem des vorhandenen Kaolins richtet.

Schlösing[2]) versuchte den Einfluß der Temperatur auf die Hygroskopizität der Ackererde nach einer von *Regnault* eingeführten Methode festzustellen. Nach derselben wurde die Tension des Wasserdampfes in einem bestimmten Luftvolum, welches vorher mit der untersuchten Bodenart in innige Berührung getreten war, bestimmt und so ließ sich aus der

[1]) Forschungen a. d. Gebiet der Agrikulturphysik. Bd. II. p. 167.
[2]) Ebendaselbst. Bd. VII. p. 322.

gefundenen Tension und aus der für die betreffende Temperatur bekannten maximalen Tension unmittelbar auf das hygroskopische Verhalten der Böden bei verschiedenen Temperaturen schließen.

Wäre f die Spannkraft des Dampfes in der Erde, F die maximale Spannkraft für die untersuchte Temperatur, so müßte f : F, falls die Temperatur ohne Einfluß auf die Hygroskopizität sein sollte, bei gleichem Feuchtigkeitsgehalt des Bodens und der zuströmenden Luft auch bei wechselnden Temperaturen gleich sein. Die angestellten Untersuchungen ergaben unter anderen folgende Zahlen.

100 gr Erde enthielten	Temperatur.	f : F.	100 gr Erde enthielten	Temperatur.	f : F.
0,82 gr Wasser	9,14° C.	0,180	2,83 gr Wasser	9,05° C.	0,830
» » »	19,25 »	0,188	» » »	19,15 »	0,846
» » »	29,18 »	0,209	» » »	29,18 »	0,851
1,53 » »	16,69 »	0,409	4,64 » »	14,25 »	0,954
» » »	26,53 »	0,435	» » »	24,25 »	0,962
» » »	34,30 »	0,464	» » »	34,15 »	0,970
2,14 » »	9,25 »	0,656			
» » »	19,15 »	0,663			
» » »	29,23 »	0,681			

Hierzu bemerkte *Schlösing* etwa Folgendes: Da das gefundene Verhältniß f : F bei den verschiedenen Temperaturen nur nahezu dasselbe bleibt, so wird auch die bei verschiedenen Temperaturen, aber bei gleichem Feuchtigkeitsgehalte der Luft und des Bodens zurückgehaltene Wassermenge nahezu dieselbe bleiben. Mit anderen Worten zwischen 9° und 35° C. ist die Temperatur bei gleichem relativen Feuchtigkeitsgehalt der Luft nahezu ohne Einfluß auf die Hygroskopizität.

Kurze Zeit darauf erschien über die Hygroskopizität der Ackererde eine Veröffentlichung von *E. W. Hilgard*[1]), welche neben praktischen Erörterungen auch folgende theoretische Angaben enthielt, die aber mit den *Schlösing*'schen nicht in Einklang zu bringen sind.

1) In mit Wassergas völlig gesättigtem Raume steigt bis zu 35° C. die Hygroskopizität mit der Temperatur stetig. Die Inkremente scheinen einem arithmetischen Gesetz zu folgen, so daß z. B. ein feiner Sandboden, der bei 15° C. 2% Feuchtigkeit adsorbirte, bei

[1]) *Wollny*'s Forschungen a. d. Gebiete der Agrikulturphysik. Bd. VIII. p. 93.

35° C. die doppelte Menge enthielt, während eine bei 15° C. 7% adsorbierende Erde nahezu 9% zeigte, also in beiden Fällen eine Zunahme von 2% für denselben Temperaturintervall. Bei einer sehr thonigen Bodenart indessen müßte das Gesetz der Zunahme durch eine Kurve anstatt einer geraden Linie ausgedrückt werden.

2) Bei nur theilweise gesättigter Atmosphäre nimmt die Adsorption durchweg mit zunehmender Temperatur ab.

3) Etwas unter 15° C. scheint sich die Feuchtigkeit gleichmäßig zwischen Luft und Boden zu vertheilen, d. h. wenn man den bei 15° C. in gesättigter Atmosphäre gefundenen Prozentgehalt als Einheit annimmt, so enthält bei $^3/_4$ gesättigter Atmosphäre der Boden auch nur $^3/_4$ jenes gefundenen Gehaltes und bei $^1/_2$ der Sättigung auch nahezu $^1/_2$ desselben.

Auf die Widersprüche, welche die *Ammon*'schen, *Schlösing*'schen und *Hilgard*'schen Beobachtungen zeigen, bedarf es wohl keines besonderen Hinweises.

Die Frage, ob der durch die Hygroskopizität zu erlangende Gewinn an Bodenfeuchtigkeit so bedeutend werden kann, daß er einen merklichen Einfluß auf die Pflanzenvegetation auszuüben vermag, rief auch eine Reihe von interessanten Arbeiten hervor. So stellte z. B. *Hellriegel*[1]) nachstehende Versuche über die Hygroskopizität feiner durch 1 mm Sieb gewonnener Gartenerde an. Die Methode war die von *Schübler* angegebene und zur Zeit überhaupt gebräuchlichste.

100 gr. Boden nahmen auf nach Stunden,	in lockerem,	in festem Zustand.
$^1/_{12}$	0,02	0,02
$^1/_3$	0,05	0,05
$1^1/_3$	0,12	0,10
$5^1/_3$	0,35	0,28
$30^1/_3$	1,30	1,04
60	1,95	1,59
103	2,59	2,16
153	2,95	2,48
200	3,20	2,73
242	3,42	2,93

[1]) *Wollny*'s Forschungen a. d. Gebiete der Agrikulturphysik. Bd. VI. p. 389 ff.

100 gr Boden nahmen auf	nach Stunden,	in lockerem,	in festem Zustand.
	312	3,73	3,24
	408	4,10	3,60
	696	4,97	4,46
	804	5,15	4,64
	896	5,30	4,79.

Die Beobachtungen zeigen also, daß die Aufnahme des Wassergases durch vollkommen trockenen Boden in einer gesättigten Atmosphäre anfangs eine sehr energische, daß die Energie aber bald geringer wird und zu einem Minimum herabsinkt, und daß ferner der Ausgleich sehr lange Zeit in Anspruch nimmt.

Versuche, in welchem der hygroskopisch gesättigte Boden abwechselnd in trockene und feuchte Atmosphäre gebracht wurde, zeigten, daß in der gleichen Zeit stets der Verlust des Wassers größer war als der Gewinn bis zu einer Gleichgewichtslage, welche ungefähr dem entspricht, was die Böden bei dem ersten Versuch nach 150 Stunden aufgenommen hatten.

Aus ähnlichem Anlaß unterzog *Sikorski*[1]) verschiedene Bodenarten einer Reihe von Versuchen über Hygroskopizität. Derselbe beschränkte sich darauf, festzustellen, ob eine lufttrockene Bodenart unter wechselnden Bedingungen Wassergas aufgenommen oder abgegeben hatte, ohne das Ende dieses Ausgleiches abzuwarten.

Bezüglich des Einflusses der relativen Luftfeuchtigkeit ergab sich, daß die Böden bei einem Feuchtigkeitsgehalt der Luft von 60% und 40% abgaben, bei einem solchen von 80% und 100% aufnahmen, entsprechend der Verminderung resp. Vermehrung der in der Luft enthaltenen Wassermengen. Vom Standpunkt des hygroskopischen Gleichgewichts bietet die Erklärung dieser Erscheinung keine Schwierigkeiten. Die Böden waren lufttrocken bei einem Feuchtigkeitsgehalt der Luft von ca. 70% und mußten daher bei einem niedrigeren Gehalt der Luft an Wasserdampf Einbuße, bei höherem einen Gewinn an Feuchtigkeit erfahren.

Versuche über den Einfluß des Druckes nöthigten endlich *Sikorski* zum Schlusse, daß innerhalb 688—718 mm die Gasverdichtung vom Luftdrucke nicht beeinflußt wird.

---

[1]) *Wollny*'s Forschungen a. d. Gebiete d. Agrikulturphysik. IX. p. 413.

Die *Saussure*'sche Beobachtung, daß bei Gasadsorption eine Wärmeentwickelung auftritt, wurde näher von *Babo*[1]), *Magnus*[2]), *Favre*[3]) u. A. untersucht. *Palmieri*[4]) machte neuerdings auch die Entwickelung von Elektrizität bei diesem Vorgange wahrscheinlich. Die Temperaturerhöhung der Bodenarten bei Adsorption von Gasen aller Art untersuchte neuerdings *Stellwaag*[5]), und da derselbe zu seinen Versuchen neben natürlichen Bodenarten auch reine Bodenkonstituenten benützte, die beobachtete Temperaturerhöhung aber auch als Maß für die Intensität der Verdichtung angesehen werden kann, so seien nachstehend einige dieser Versuche angeführt.

Temperaturerhöhung bei Adsorption des Wassergases bei 30° durch völlig trockene Substanz.

Quarzsand . .	0,88° C.	Der relative Unterschied im Verdichtungsvermögen der einzelnen Konstituenten für Wassergas kommt durch die Temperaturerhöhung sehr deutlich zum Ausdruck. Die Zahlen stehen in vollkommener Uebereinstimmung mit der von *Ammon* angegebenen Reihenfolge.
Quarzpulver . .	1,08° »	
$CaCO_3$ . . .	1,47° »	
Kaolin . . .	2,63° »	
Eisenoxydhydrat	9,30° »	
Humus . . .	12,25° »	

Bezüglich des Wärmegewinnes bei wechselnden Temperaturen wurden folgende Versuchsresultate gewonnen:

		10° C.		20° C.		30° C.	
		Adsorbirt in % des Gewichtes.	Temperaturerhöhung.	Adsorbirt in % des Subst. Gew.	Temperaturerhöhung.	Adsorbirt in % des Subst. Gew.	Temperaturerhöhung.
Isarkalksand . . .	wasserfrei	0,15	0,62 C.	0,16	1,75° C.	0,19	2,32° C.
dgl.	lufttrocken	0,08	0,37 »	0,11	1,12 »	0,13	1,01 »
Humoser Kalksand	wasserfrei	0,89	3,15 »	1,25	5,05 »	1,50	7,17 »
dgl.	lufttrocken	0,11	1,00 »	0,13	1,71 »	0,60	2,10 »
Lehm, pulverförmig	wasserfrei	0,63	2,25 »	0,97	4,90 »	1,01	7,90 »
dgl.	lufttrocken	0,27	0,82 »	0,31	1,22 »	0,37	2,37 »
Torf	wasserfrei	2,37	5,25 »	2,55	8,25 »	2,81	12,25 »
dgl.	lufttrocken	0,18	0,68 »	0,50	1,95 »	0,90	3,50 »

[1]) *Mulder,* Chemie der Ackerkrume. III. p. 366.
[2]) *Poggendorff*'s Annalen. 121. p. 174.
[3]) *Lehmann,* Molekularphysik. II. p. 85.
[4]) *Wollny*'s Forschungen. IX. 443.
[5]) Ebendaselbst. V. 210.

Es wäre nun fehlerhaft, aus den letzteren Zahlen ohne Weiteres schließen zu wollen, daß die hygroskopische Wasseraufnahme mit der Temperatur überhaupt zunehme, da ja *Stellwaag* sowohl, wie oben *Sikorski*, nicht das Ende des Prozesses abgewartet hat, sondern sich mit der innerhalb eines gewissen kurzen Zeitraumes erfolgten Aufnahme begnügte. Vielmehr lautet der aus diesen Zahlen zu ziehende Schluß: In gleichen Zeiten werden bei niederen Temperaturen geringere Mengen als bei höheren Temperaturen hygroskopisch gebunden. (Vgl. damit Versuchsreihe VI der eigenen Versuche.)

Die Temperaturerhöhung der Bodenkonstituenten bei Verdichtung von Ammoniak und Kohlensäure ist durch folgende Zahlen ausgedrückt.

Temperatur 12° C.

	$Fe_2(OH)_6$	Torf.	Kaolin.	$CaCO_3$	Quarz.
Boden trocken, trockene CO_2	6,45° C.	1,25° C.	0,02° C.	0,00° C.	0,02° C.
» » feuchte CO_2	7,25 »	11,80 »	0,60 »	0,42 »	0,32 »
» » trockenes NH_3	18,05 »	28,30 »	2,05 »	0,80 »	0,80 »
» » feuchtes NH_3	14,10 »	23,80 »	1,55 »	0,40 »	0,50 »

Für das verschiedene Verhalten der einzelnen Konstituenten gegen die beiden Gase sprechen die Zahlen genügend, als daß sie begleitender Worte bedürften, nicht so kann die Wirkung trockenen und feuchten Gases ohne Weiteres übergangen werden. Die Ab- beziehungsweise Zunahme der Temperaturerhöhung bei Anwendung feuchten Gases gegenüber trockenem schreibt *Stellwaag* dem Umstande zu, daß bei gleichzeitiger Zufuhr von Wasserdampf und Gas für die Temperaturerhöhung das erstere entscheidend ist. Ist die Adsorption des trockenen Gases, wie bei CO_2, geringer als die Wassergasaufnahme, so wird die Temperaturerhöhung bei Anwendung feuchten Gases größer sein, ist dieselbe aber, wie bei NH_3 größer, so wird auch die Temperaturerhöhung dadurch herabgedrückt werden, daß die Ammoniakadsorption auf Kosten der hygroskopischen Wasseraufnahme größtentheils verdrängt wird.

Ueber das Verdichtungsvermögen der Bodenarten für Ammoniak und Kohlensäure sind seit *Ammon* nur wenige Versuche bekannt geworden.

Zunächst untersucht *Jenkins*[1]) den Einfluß der Temperatur auf die Adsorption von Ammoniak durch schwefelsauren Kalk. Daß diese Untersuchung einzig in ihrer Art zu dem Ergebnis führten, daß mit Zunahme der Temperatur die Adsorption vergrößert werde, mußte schon in der Einleitung besprochen werden. Weitere Versuche desselben Verfassers ergaben auch, daß mit zunehmendem Wassergehalt des schwefelsauren Kalkes die Ammoniakverdichtung herabgedrückt (?) würde.

Zu gerade entgegengesetzten Ergebnissen gelangte *Wipprecht*[2]). Er fand:

1) Feuchter Thon enthält mehr Ammoniak als trockener.
2) Bei gleichmäßigem Feuchtigkeitsgehalt nimmt der Thon um so mehr Ammoniak auf, je länger er der Luft zugänglich bleibt.
3) Wird trockener Thon angefeuchtet, so adsorbirt er beträchtliche Mengen von Ammoniak.
4) Wird nasser Thon trockener Luft ausgesetzt, so verliert er mit dem Wasser einen großen Theil seines Ammoniakgehaltes, dagegen nimmt Thon, wenn er aus der Luft Wasser adsorbirt, mit letzterem zuerst mehr Ammoniak auf, als er durch Verdunstung einer gleichen Wassermenge verliert.

Endlich ist noch einer neueren Arbeit von *Th. Schlösing*[3]) an dieser Stelle Erwähnung zu thun. Derselbe beobachtete unter mehr natürlichen Verhältnissen den Austausch von Ammoniak der Atmosphäre und dem Erdboden, und faßte die dabei gewonnenen Resultate wie folgt zusammen.

Der nackte, kalkhaltige, saure oder neutrale, trockene oder feuchte Erdboden adsorbirt Ammoniak aus der Atmosphäre und zwar in Mengen, welche für ihn nicht ohne Bedeutung sind. Da die Ammoniakadsorption von der Verschiedenheit der Tension desselben in der Luft und im Erdboden abhängt, so ist die Ammoniakaufnahme im Boden am größten, wenn die Tension desselben im Boden gleich Null ist; dieses ist der Fall im feuchten Boden, wenn das Ammoniak durch Nitrifikation in dem Maße verschwindet, als es adsorbirt wird. Im trockenen Erdboden hört die Nitrifikation auf, in Folge dessen bleibt der größte Theil des adsorbirten Ammoniaks unverändert, es tritt eine fortwährende Steigerung der Am-

[1]) *Wollny*'s Forschungen. Bd. II. p. 169.
[2]) *Biedermann*'s Centralblatt für Agrikulturchemie. 1887. p. 517.
[3]) Comptes rendus. 1890. CX. Nr. 9. p. 429.

moniaktension ein, die Aufnahme nimmt stetig ab. Demnach wird die Fixirung des Ammoniaks durch die Feuchtigkeit des Erdbodens begünstigt, durch Trockenheit vermindert.

Zum Schluß seien noch einige Worte über den praktischen Werth der beiden besprochenen Eigenschaften gestattet, wenn auch Verfasser im weiteren Verlaufe der Arbeit dieser Frage mit keinem Schritte nahe kommen möchte.

Davy, welcher zuerst der Hygroskopizität des Bodens eine größere Bedeutung zuschreibt, sagt: «Das Vermögen des Erdreichs, Wasser aus der Luft zu verdichten, hängt innig mit der Fruchtbarkeit zusammen. Ist dieses Vermögen groß, so werden die Pflanzen in trockenen Jahreszeiten mit Wasser versorgt.»

Der gleichen Anschauung neigte sich *Humboldt*[1]) und neben vielen andern Forschern auch später *Liebig*[2]) zu. Letzterer: «Wo im heißen Sommer die Oberfläche des Bodens austrocknet, ohne daß ein Ersatz aus tieferen Schichten durch kapillare Anziehung statt hat, dort liefert die mächtige Anziehung des Bodens zu dem gasförmigen Wasser der Luft die Mittel zur Erhaltung der Vegetation.»

Diese etwas teleologisch befundene Ansicht wurde in neuester Zeit viel umstritten. *Sachs*[3]) sprach zuerst die Vermuthung aus, daß die Planzenwurzeln wohl nicht im Stande seien, sich derartig gewaltig zurückgehaltenen Wassers zu bemächtigen, während andererseits *Hilgard*[4]) gestützt auf eigene sowie auf ältere von *Henrici* angestellte Untersuchungen, die Bedeutung der Hygroskopizität zum Mindesten für die Pflanzen der regenlosen Zone aufrecht zu erhalten suchte. Die Frage kann als erledigt angesehen werden, nachdem *R. Heinrich*[5]) und *A. Mayer* in eklatantester Weise zeigten, daß die Hygroskopizität der Ackererde erst zur Wirkung gelange, wenn der Boden schon weit unter jene Grenze ausgetrocknet ist, bei welcher die Pflanzen noch lebensfähig sind. Führen wir auch die Worte eines neueren Schriftstellers hierüber an. *A. Mayer*[6]): «Die

---

[1]) *Gilbert*'s Annalen. I. p. 512.
[2]) *F. Haberlandt,* Allgem. landw. Pflanzenbau. p. 429.
[3]) *J. Sachs,* Handbuch der Experimentalphysiologie der Pflanzen. p. 174.
[4]) Forschungen auf dem Gebiet der Agrikulturphysik. Bd. VIII. p. 93.
[5]) *Biedermann*'s Zentralblatt für Agrikulturchemie. Bd. XII. 1877. p. 16.
[6]) *A. Mayer,* Agrikulturchemie. II. p. 133.

potentiell bestehende Hygroskopizität trockener Ackererden kommt unter den realen Verhältnissen zum Wohle der Pflanzen nicht in Betracht, weil diese im Verlaufe einer Periode großer Trockenheit schon viel zu weit heruntergekommen sind, um davon Nutzen zu ziehen, noch ehe die Erde auf dem Verdichtungspunkt angekommen ist. Es steht damit wie mit einer wohlthätigen Sammlung zur Zeit einer Hungersnot, nachdem dieselbe schon ihre Opfer gefordert hat. Was helfen die in Wahrheit bestehenden wohlthätigen Bestrebungen, wenn sie naturgesetzlich sich erst post festum regen?»

Jedenfalls aber ist es ebenso fehlerhaft, hiermit die Hygroskopizität endgültig aus der Reihe der nützlichen Bodeneigenschaften zu streichen[1]), wie es fehlerhaft wäre, dies für das Verdichtungsvermögen im weiteren Sinne thun zu wollen; denn was für die Hygroskopizität gilt, gilt damit nicht auch für die Gasadsorption, und wenn die erstere den Pflanzen auch nicht direkt einen Gewinn an Bodenfeuchtigkeit zu verschaffen vermag, so kann sie doch indirekt durch Theilnahme an Verwitterung und Verwesung einen wichtigen Dienst zum Wohle der Pflanzen übernehmen. Andere Fragen sind es dann, inwieweit sich die Gasadsorption an der Zusammensetzung der Bodenluft betheiligt, inwieweit sie pflanzenschädliche Gase unwirksam zu machen vermag, oder wie sie sonst durch ihre gewaltigen kapillaren Kräfte chemische Veränderungen der festgehaltenen Gase zu Gunsten oder Ungunsten der Pflanze bewirkt. Wie einleuchtend, wenn auch ohne experimentelle Bestätigung, scheint es, wenn Cte *de Gasparin*[2]) sagt, der Humus adsorbire den Sauerstoff und produzire damit beständig Kohlensäure zur Ernährung der Pflanzen, die anderen Konstituenten adsorbiren gleichfalls und liefern so dem Humus kontinuirlich eine sauerstoffreiche Luft, welche der Verwesung wie der Keimung zu Gute kommt. Anknüpfend an diese Betrachtungen über die Vorgänge, mit welchen die Adsorption als nützliche Bodeneigenschaft aufzutreten vermag, soll schließlich ein Moment besonders hervorgehoben werden, welches auch den Anlaß zur Entstehung der nachstehenden Untersuchungen gegeben hat, und welches in hohem Maße dazu geeignet ist, unser Interesse in Anspruch zu nehmen. Es ist dies die Verwitterung. *Adolf Mayer*[3]) führt eine Reihe von Vorgängen an, welche für Ursachen der Verwitterung angesprochen wurden,

[1]) *A. Mayer*, Agrikulturchemie. II. p. 132.
[2]) *Gasparin*, Cours d'agriculture. p. 159.
[3]) *A. Mayer*, Agrikulturchemie. II. p. 21.

und unterscheidet als solche zwischen rein physikalischen und chemischen. Ersteren, als stetige Temperaturveränderung, Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren und Wucht des fallenden Tropfens, mißt derselbe nach genügender Begründung keine große Bedeutung bei, wohl aber chemischen Vorgängen, deren Natur bei der ungenügenden experimentellen Bearbeitung des Gegenstandes noch dunkel sei. Nun konnte und kann ich mich noch heute des Gedankens nicht erwehren, daß zum großen Theil auch jene mächtigen kapillaren Kräfte, welche man unter dem Begriffe der Adsorption zusammenfaßt, den Verwitterungsvorgang zum Mindesten einleiten, wenn nicht dauernd unterhalten, und daß also der Verwitterungschemismus zunächst durch ein physikalisches Phänomen bedingt sei. Für den ersten Augenblick scheint wohl diese Ansicht einen gewissen Widerspruch in sich zu beherbergen, da ja auch Bodenarten, welche schon völlig in Verwitterung übergegangen ein Adsorptionsvermögen erkennen lassen. Bedenkt man aber, daß ein derartiges Vermögen erst dann im Experiment zu beobachten ist, wenn vorher eine Veränderung des Bodens durch Austrocknung oder Erhitzung desselben bewerkstelligt wurde, und wenn also dadurch die Verwitterung bis zu einem gewissen Grade wieder aufgehoben wurde, so ist dieses Bedenken gegen die ausgesprochene Meinung wohl beseitigt. Aehnliches beobachtet man ja täglich, wenn der völlig verwitterte Thon durch starke Erhitzung in Gestalt eines Ziegels wieder zur kompakten unverwitterten Masse wird, und in diesem veränderten Zustand von Neuem der Verwitterung anheimfällt. An eine experimentelle Bestätigung der letztausgesprochenen Ansicht konnte leider wegen des an sich schon außerordentlichen Umfanges der Untersuchungen nicht mehr gedacht werden, vielmehr suchte sich Verfasser zuerst nur mit dem Wesen und Wirken der Adsorptionserscheinungen im Allgemeinen vertraut zu machen, da er die Lösung dieser primären Frage als ein unabweisbares Postulat für allenfallsige spätere Untersuchungen über den Zusammenhang der Adsorption mit der Verwitterung ansehen mußte. Daß aber die Lösung dieser Frage noch nicht bis zu Ende gediehen, das glaube ich auf Grund der gegebenen Zusammenstellung behaupten zu dürfen. Ich möchte nur daran erinnern, wie *Ammon* z. B. eine Zunahme der Hygroskopizität von $0-10^0$ C., von hier aus aber eine Abnahme derselben mit steigender Temperatur konstatiert; *Hilgard* dagegen findet eine Zunahme mit steigender Temperatur, und *Schlösing* endlich entnimmt

seinen Versuchen, daß die Hygroskopizitätsgröße unabhängig von der Temperatur sei. Derartige Widersprüche ließen sich wohl noch mehr beibringen.

Alles dies veranlaßte nun Verfasser, die Hygroskopizität und Gasadsorption von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus, zunächst unbekümmert um etwaige Konsequenzen, in einer Reihe von Untersuchungen näher zu studiren, wobei es ihm vor Allem um das Studium des Wesens dieser Erscheinung, sowie um deren Abhängigkeit von Material, Oberfläche, Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Bodenfeuchtigkeit, sowie um die Funktion der Zeit hierbei zu thun war. Leider konnten sich derartige Versuche angesichts der komplizirten Beschaffenheit des Bodens, sowie der Komplikation der Erscheinung überhaupt nicht weit über die empirische Feststellung der Gesammtwirkung unter wechselnden Verhältnissen heben. Der Versuch, dieselben auch theoretisch auszubeuten, stößt auf unüberwindliche Hindernisse, welche vielleicht manche schwache Schlußfolgerung nach dieser Richtung verzeihlich erscheinen lassen.

Der experimentelle Theil der Arbeit wurde im Herbste des Jahres 1890 begonnen und nahm ein volles Jahr hindurch die gesammte Thätigkeit des Verfassers in Anspruch; und wenn derselbe nun zur Wiedergabe derselben schreitet, so möchte er dies nicht thun, ohne seinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *E. Wollny*, auf dessen Anregung er nicht nur diese Arbeit begann, sondern welcher es ihm auch ermöglichte, dieselbe in seinem agrikulturphysikalischen Institute auszuführen, und welcher den Versuchen stets das regste Interesse zu Theil werden ließ, seinen tiefstgefühlten Dank an dieser Stelle auszusprechen.

III. Eigene Versuche.

a. Versuchsanordnung.

Die von *Schübler* in Vorschlag gebrachte und zur Zeit wohl gebräuchlichste Untersuchungsmethode erwies sich bei einer Prüfung mit Mängeln behaftet, welche ihre Verwendung für vorliegende Versuche unmöglich machte. Ebenso konnte eine von *Regnault* zuerst eingeführte und von *Schlösing*[1]) auch für agrikulturphysikalische Untersuchungen angewandte

[1]) Comptes rendus. XCIX. p. 215.

Bestimmungsmethode den folgenden Versuchen nicht dienen, weil sie von Voraussetzungen ausgeht, welche in diesem Falle nicht gegeben waren. Angesichts der Thatsache, daß die adsorbirten Gase während und durch die Adsorption chemische Veränderungen erleiden, mithin in anderer Form und Menge abgegeben werden, als sie aufgenommen wurden, verbot sich auch eine Methode, wie sie *Reichardt* mit seinen Schülern *(Blumtritt, Döbrich, Scheermesser)*[1]) benützte. Als die zum speziellen Studium der genannten Eigenschaften geeignetste Methode wurde schließlich die von *G. Ammon*[2]) gewählte auch für nachstehende Versuche im Wesentlichen beibehalten; einige Abänderungen, namentlich in der Anordnung bei Untersuchungen über Hygroskopizität, konnten leicht gemacht werden, und die übrigen ergeben sich aus einem Vergleich derselben mit Nachstehendem von selbst.

Die zu untersuchende Substanz wurde längere Zeit bis zur Gewichtskonstanz in Trockengläschen bei 100—105° C. vorgetrocknet und hierauf in ein Adsorptionsröhrchen gefüllt. Dieses letztere bestand in einer U-förmig gebogenen liegenden weiten Glasröhre, deren beide an den Enden zugeschmolzene Schenkel beiderseits nach oben strebende mit kleinen Glashähnen versehene, oben knieförmig abgebogene enge Glasröhren trugen. In der Mitte der Biegung der U-Röhre war zum Einfüllen der Substanz ein Tubus aufgeschmolzen, welcher durch einen eingeriebenen Glasstöpsel völlig luftdicht verschlossen werden konnte. Waren die kleinen Glashähne ebenfalls geschlossen, so war der Inhalt der Gefäße also vollständig von der äußeren Atmosphäre getrennt. Mehrere solcher mit verschiedenen Substanzen gefüllter Gläschen wurden, nachdem sie noch einige Stunden im Trockenschrank verweilt hatten, dortselbst geschlossen und dann nach der Abkühlung unter dem Exsikkator zur Wägung gebracht. Die gewogenen Gläschen kamen dann in einen aus Weißblech verfertigten Kasten, welcher durch ein ihn umgebendes Wasserbad auf gewünschter Temperatur erhalten werden konnte. Zu letzterem Zwecke wurde ein Thermostat verwendet. Nach oben war der Kasten durch einen im Charnier beweglichen mit Sägespähnen ausgefüllten Blechdeckel geschlossen. Längs der Innenwände des Blechkastens lief ein aus dünnwandigen Glasröhren

---

[1]) *Wollny's* Forschungen a. d. Gebiete d. Agrikulturphysik. II. p. 4—10.
[2]) Ebendaselbst. II. p. 1.

gebildetes Rohr, in welches noch ein größeres Reservoir eingeschaltet war, viermal um die ganze Peripherie des Kastens. Das eine Ende dieser Leitung konnte durch eine Seitenwand hindurch mit dem außerhalb befindlichen Gasentwickelungsapparat in Verbindung gebracht werden, während das andere Ende direkt an die Adsorptionsgläschen anschloß. Die Verbindung der Adsorptionsgläschen unter sich geschah bei Anwendung von Ammoniak und Kohlensäure so, daß das durch Druck fortgeleitete Gas erst eine Adsorptionsröhre durchströmen mußte, bevor es in das folgende und die weiteren der Reihe nach eintrat. Anders mußte die Anordnung bei Versuchen über Hygroskopizität getroffen werden. Während oben durch Entnahme des betreffenden Gases durch die adsorbirenden Bodenarten eine Aenderung in der Beschaffenheit des Gases nicht bedingt war, wurde hier der relative Feuchtigkeitsgehalt wesentlich niedriger, wenn durch die im ersten Glase befindliche Bodenart schon ein Theil der Feuchtigkeit der Luft entzogen war. Aus diesem Grunde wurde die entsprechend gesättigte Luft, nachdem sie das periphere Kühlrohr durchströmt hatte, in eine Glasröhre geleitet, welche eine der Zahl der Adsorptionsröhren entsprechende Anzahl Mündungen besaß. Jedes Adsorptionsgläschen wurde dann mit je einer dieser Mündungen einerseits und mit einem außerhalb befindlichen Aspirator andererseits verbunden.

Die Darstellung der Gase, sowie die entsprechende Sättigung der Luft geschah in einem abseits befindlichen anderen Apparate und wurde, wie erwähnt, das Gas den Bodenarten entweder durch Druck (NH_3; CO_2) oder durch Aspiratoren (Wassergas) zugeleitet.

Kohlensäure wurde im *Kipp*'schen Entwickelungsapparat aus Marmor und Salzsäure gewonnen und durch $NaHCO_3$ und $CaCl_2$ getrocknet und gereinigt.

Die Darstellung von Ammoniak geschah nach einer von *Jungfleisch* [1]) beschriebenen Methode aus fein gepulvertem CaO und NH_4Cl. Die Trocknung derselben wurde durch CaO- und KOH-Stückchen bewerkstelligt.

Entsprechend gesättigte Luft wurde in später näher zu beschreibender Weise hergestellt. Die Reinigung derselben erfolgte dadurch, daß dieselbe, bevor sie zur Sättigung gelangte, zuerst zur Entnahme von Staub, CO_2 und NH_3 durch zwei kleine nach Art der Spritzflaschen hergestellte

[1]) *Jungfleisch,* Manipulations du chimie. p. 105.

Gläschen streichen mußte, in denen sich verdünnte Schwefelsäure und Kalilauge befand.

Die Versuchsmaterialien waren größtentheils genau dieselben, welche schon vielen anderen Bestimmungen des agrikulturphysikalischen Institutes gedient hatten, so Prof. *Wollny*'s Bestimmungen der kapillaren Wasserleitung, der Wasserkapazität, des spezifischen und Volumgewichts, der Luftkapazität, *Eser*'s Bestimmungen der Verdunstungskapazität u. s. w. Es waren dies:

Quarzsand. Stammt aus der Nähe von Nürnberg. Von Natur fast völlig reiner Quarz wurde er erst noch durch Schlemmen, dann Kochen in Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser von allen thonigen und löslichen Bestandtheilen befreit und durch darauffolgendes Sieben zu 7 verschiedenen Sorten isolirt, welche sich also in nichts als dem Feinheitsgrade unterschieden.

Quarzpulver. Aus reinen Quarzkrystallen des Böhmerwaldes durch Pulverisiren in einem eisernen Mörser gewonnen, nachträglich gereinigt, besteht dasselbe also aus reinster Kieselsäure.

Kaolin. Als solches kam Porzellanerde aus der kgl. Porzellanfabrik zu Nymphenburg zur Verwendung, welche abgeschlemmt und nach dem Trocknen im Porzellanmörser zu einem gleichmäßigen Pulver zerrieben wurde.

Humus. Torf aus dem Kolbermoor bei Rosenheim wurde mit Aether und Alkohol entharzt, mit Salzsäure ausgekocht, gewaschen, getrocknet und zu einem staubfeinen Pulver zerrieben.

Eisenoxydhydrat wurde in reinstem Zustand käuflich erworben.

Kohlensaurer Kalk aus einer $CaCl_2$-Lösung durch Na_2CO_3 gefällt, gewaschen und getrocknet.

Bodengemische. Aus den 3 Hauptkonstituenten Kaolin, Quarz und Humus wurden 6 Bodengemische derart zusammengestellt, daß stets je 2 Volumtheile des einen mit je einem Volumtheil des anderen Konstituenten innig vermischt wurden, so daß auf diese Weise je 2 Uebergangsprodukte von einem zum anderen Konstituenten entstanden.

Die Berechnung der aufgenommenen Gasmenge geschah nun in folgender Weise:

Die gereinigten bei 100° getrockneten Gläschen wurden noch im Trockenschrank geschlossen und nach dem Erkalten gewogen. Der Inhalt

des Gefäßes war vorher durch Füllung mit Quecksilber und Wägung ermittelt worden. Die erste Wägung ergab also das Gewicht des Gläschens mit dem der eingeschlossenen Luft. Da aber das Volumen der letzteren und deren Dichte (bei 100^0 eingeschlossen) bekannt war, so konnte deren Gewicht (p_l) ermittelt werden. Nach Abzug des Gewichtes der Luft blieb also das Gewicht des Gläschens als dessen Tara (p_t') zurück.

Nun wurden die Gläschen mit der längere Zeit vorgetrockneten Substanz gefüllt, einige Zeit der Trockenschranktemperatur ausgesetzt und wiederum noch in letzterem geschlossen, so daß die nunmehr eingeschlossene Luft ebenfalls eine Dichte von 100^0 besaß. Nach dem Erkalten ergab dann die zweite Wägung (P_2) das Gewicht des Gläschens mit dem der Substanz und dem der nunmehr eingeschlossenen Luft. Das Gewicht des Gläschens war (p_t') aus Obigem bekannt. Das Gewicht der Substanz und das der nunmehr eingeschlossenen Luft konnte durch folgende Ableitungen ermittelt werden.

2. Wägung — Tara = Gew. d. Substanz + Gew. d. Luft oder $P_2 - p_t' = p_s + p_l$
aber Gewicht = Volum × spez. Gewicht » $p_s = v_s \cdot s_s$
$p_l = v_l \cdot s_l$

$P_2 - p_t' = v_s \cdot s_s + v_l \cdot s_l$

Aber d. Volum d. Luft = Inhalt des Gefäses − Vol. d. Subst. » $v_l = V - v_s$

Das Volum der Substanz also $v_s = \dfrac{P_2 - (p_t' + V \cdot s_l)}{s_s - s_l}$

Da aber $p_t' + V \cdot s_e$ nichts anders als die erste Wägung, so $v_s = \dfrac{P_2 - P_1}{s_s - s_l}$.

Aus dem nunmehr bekannten Volum der Substanz und dem bekannten Inhalt des Gefäßes läßt sich dann leicht das Volum der eingeschlossenen Luft und aus diesem und dem bekannten spez. Gew. derselben (bei 100^0 eingeschlossen) das absolute Gewicht derselben ermitteln. Das Gewicht der Substanz ergiebt sich dann entweder aus dem Volum mal spez. Gew. oder einfacher aus der Differenz $P_2 - p_t' - p_l = p_s$.

Hierauf wurde die Substanz der zu adsorbirenden Gasart unter den angegebenen Verhältnissen ausgesetzt und von Zeit zu Zeit gewogen, bis keine bedeutendere Gewichtszunahme mehr auftrat. Die letzte Wägung, welche unter P_3 in die Tabellen aufgenommen wurde, enthält die nachstehenden 4 Größen:

1. p_t' Gewicht des Glases,
2. p_s Gewicht der Substanz,

} a priori bekannt,

3. p_a Gewicht der verdichteten Gasmenge,
4. p_g Gewicht des über der Substanz stehenden nicht adsorbirten Gases.

Letzteres war an die Stelle der Luft, deren Volumen aus der zweiten Wägung bekannt geworden war, getreten und konnte deshalb leicht aus dem bekannten Volum und spez. Gewicht ermittelt werden.

Die adsorbierte Gasmenge war also ausgedrückt in Gewicht

$$p_a = P_3 - p_t' - p_s - p_g.$$

Um völlig vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurde das so gefundene Gewicht nur noch in Prozente vom Gewicht der Substanz umgerechnet.

Nachstehendes Schema wird die Berechnungsweise deutlicher wiedergeben. Es sei bemerkt, daß die erste Rubrik die Bezeichnung jener Größen enthält, welche im Versuche selbst bestimmt wurden, während die zweite jene aus diesen durch Rechnung abgeleiteten umfaßt.

V.		Inhalt des Gefäßes, erhalten durch Quecksilberfüllung und Wägung.
P_1		Erste Wägung. Leeres mit Luft von 100° C. erfülltes Gefäß.
	p_l	Luftgewicht im leeren Gefäß. $p_l = V \times$ spez. Gewicht der Luft bei 100°.
	p_t'	Tara des Gefäßes $p_t' = P_1 - p_l$.
P_2		Zweite Wägung. Mit Substanz erfülltes Gefäß, vor der Adsorption. Eingeschl. Luft von 100°.
	v_s	Volum der Substanz. Berechnet nach obiger Formel $v_s = \frac{P_2 - P_1}{s_s - \text{spez. Gew. der Luft.}}$
s_s		Spezifisches Gewicht der Substanz.
	v_l	Volum der Luft im gefüllten Gefäß $v_l = V - v_s$.
	p_l'	Gewicht dieser Luft $= v_l \times$ spez. Gewicht.
	p_s	Gewicht der Substanz. $p_l = P_2 - p_t' - p_l$.
P_3		Dritte Wägung. Nach Beendigung des Versuches.
s_g		Spezifisches Gewicht der Gasart.
	p_g	Gewicht des über der Substanz stehenden Gases $= v_l \times s_g$.
	p_a	Gewicht des adsorbirten Gases $p_a = P_3 - p_t' - p_s - p_g$.
		p_s gr Substanz adsorbiren p_a gr Gas.
		100 gr Substanz mithin $\frac{100 \cdot p_a}{p_s}$ gr.

Die zur Berechnung nöthigen Angaben des spezifischen Gewichtes der Substanzen sind schon früher von Prof. *Wollny* gemacht und in seiner Zeitschrift[1]) veröffentlicht worden. Das spez. Gewicht der angewandten

[1]) Forschungen a. d. Geb. der Agrikulturphysik. VIII. p. 347.

Gasarten wurde unter Zugrundelegung der bei *Landolt* und *Börnstein* [1]) angegebenen Zahlen berechnet.

1 ccm wiegt gr.	s_s	1000 ccm wiegen gr	0° C.	0° C.	10° C.	20° C.	30° C.	100° C.
			mm	mm	mm	mm	mm	mm
Quarzsand . .	2,639	Druckhöhe von	760	720	720	720	720	720
Quarzpulver . .	2,622	Ammoniak . .	0,7616	0,7215	0,6960	0,6722	0,6493	—
2/3 Qu. 1/3 Ka. .	2,583	Kohlensäure . .	1,9781	1,8740	1,8077	1,7458	1,6881	—
1/3 Qu. 2/3 Ka. .	2,549	Wassergas . .	0,8064	0,7639	0,7368	0,7117	0,6881	—
Kaolin	2,503	Luft, trocken .	1,2931	1,2250	1,1817	1,1412	1,1036	0,8961
2/3 Ka. 1/3 Hu. .	2,279	» bei 0° gesättigt	—	1,2219	1,1787	1,1383	1,1008	—
1/3 Ka. 2/3 Hu. .	1,931	» » 8,6° »	—	—	1,1769	1,1362	—	—
Humus	1,462	» » 10,0° »	—	—	1,1762	1,1358	1,0986	—
2/3 Hu. 1/3 Qu. .	2,287	» » 14,0° »	—	—	—	1,1340	—	—
1/3 Hu. 2/3 Qu. .	2,453	» » 18,2° »	—	—	—	1,1330	—	—
Eisenoxydhydrat	3,728	» » 20,0° »	—	—	—	1,1321	—	—
Kohlens. Kalk. .	2,678	» » 30,0° »	—	—	—	1,1313	1,0940	—

Es trat nun an den Verfasser die Frage heran, ob bei Tabellirung der späteren Versuchsergebnisse das gegebene Schema in seiner ganzen Breite beibehalten werden solle, oder ob er sich auf die Wiedergabe nur jener Größen beschränken solle, welche sich direkt aus dem Versuche ergaben. Aus der Ueberlegung, daß eine Kontrole auch bei abgekürzter Tabellirung an der Hand des Schemas noch immer für jede Zahl ermöglicht ist, entschied sich derselbe schließlich dafür zu Gunsten der Uebersichtlichkeit und Kürze neben den direkt ermittelten Zahlen, welche im Schema mit großen Buchstaben angeführt sind, nur noch das berechnete Gewicht der Substanz und unter der Bezeichnung Gesammttara eine Zusammenfassung der Größen $(p_t' + p_s + p_g)$, welche von P_3 subtrahirt das adsorbirte Gasgewicht geben, in den nun folgenden Tabellen aufzunehmen.

[1]) *Landolt* und *Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen. p. 5.

Versuchsreihe I.

Einfluß der verschiedenen Feinheit der Bodentheilchen.

Als Versuchsmaterial dienten die oben näher beschriebenen 7 Quarzsortimente von verschiedener Feinheit. Die adsorptive Sättigung erfolgte bei 20° C.

Ammoniak bei 20° C.

Quarzsand.		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	I.–VII.
Gefäßinhalt ccm	V	45,869	45,732	41,786	42,334	44,630	44,156	44,887	44,100
Leeres Gefäß wog gr . .	P_1	37,3035	36,0471	39,4781	33,0949	40,1701	38,8713	39,6529	37,5293
Gefülltes Gefäß wog gr . .	P_2	57,9502	58,0192	64,1138	60,5253	68,0995	64,9257	63,4411	65,4892
Gew. der Substanz gr . .	p_s	20,6545	21,9804	24,6449	27,4408	27,9400	26,0642	23,7972	27,9705
Gesammttara gr	p_t	57,9424	58,0117	64,1074	60,5192	68,0930	64,9191	63,4340	65,4827
Nach Versuch gr	P_3	57,9637	58,0309	64,1248	60,5355	68,1064	64,9291	63,4420	65,4991
Eintritt der Sättigung .		—	—	—	—	—	—	—	— [1]
100 gr Substanz adsorb. gr .		0,1031	0,0873	0,0706	0,0594	0,0479	0,0381	0,0336	0,0585

Wassergas (gesättigte Luft) bei 20° C.

Quarzsand.		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	I.–VII.
Gefäßinhalt ccm	V	45,869	45,732	44,963	42,334	45,502	45,812	45,869	45,732
Leeres Gefäß wog gr . .	P_1	36,8136	36,0500	36,2877	33,0949	35,6915	36,7978	36,8088	36,0500
Gefülltes Gefäß wog gr . .	P_2	55,1729	51,8471	55,5075	53,7421	56,1076	58,3075	65,9646	68,1157
Gew. der Substanz gr . .	p_s	18,3661	15,8030	19,2271	20,6550	20,4237	21,5177	29,1660	32,0766
Gesammttara gr	p_t	55,1825	51,8571	55,5150	53,7509	56,1172	58,3170	65,9729	68,1235
Nach Versuch gr	P_3	55,2198	51,8836	55,5435	53,7717	56,1345	58,3293	65,9888	68,1439
Eintritt der Sättigung .		Nach 5 Tagen	Nach 5 Tagen	Nach 5 Tagen	Nach 5 Tagen	Nach 5 Tagen	Nach 5 Tagen	Nach 5 Tagen	Nach 5 Tagen
100 gr Substanz adsorb. gr .		0,2031	0,1677	0,1378	0,1007	0,0847	0,0571	0,0545	0,0609

[1]) Die zur Ammoniakdarstellung verwendete eiserne Retorte mußte im Laufe des Tages verschiedene Male mit neuem Materiale beschickt werden, wodurch eine häufigere Unterbrechung des Adsorptionsvorganges herbeigeführt wurde. Der Versuch wurde mit diesen Unterbrechungen nach etwa 6 Tagen beendet.

Ein flüchtiger Blick auf die gewonnenen Resultate läßt sofort erkennen, daß die adsorbirte Gewichtsmenge mit zunehmender Feinheit der Bodentheilchen, wie zu erwarten war, zunahm. Doch sprechen die Zahlen noch für eine weitere Gesetzmäßigkeit, welche ein näheres Eingehen auf dieselben nothwendig macht.

Angenommen, es sei die Adsorption reine Oberflächenwirkung, so müßte doch die bei der Oberfläche 1 mit 1 bezeichnete Adsorptionsgröße bei $^1/_2$ der ursprünglichen Oberfläche auch nur die Hälfte jener Größe betragen. Mit anderen Worten, es müßte die Adsorptionsgröße der Oberfläche proportional wachsen oder sinken.

Nun befinden wir uns bezüglich der Berechnung der Gesammtoberfläche, welche z. B. 1 Gramm der angewandten Quarzsortimente enthält, zunächst in mißlicher Lage, da doch die Quarzkörnchen keine regelmäßige Gestalt besitzen. Nichtsdestoweniger wird aber auch eine approximative Berechnung derselben hinreichend zu erkennen geben, daß die Adsorptionsgröße durchaus nicht der Oberfläche proportional steigt oder fällt, sondern daß erst dann zwischen Adsorptionsgröße und Oberfläche relative Verhältnisse zu Tage treten, wenn neben der Oberfläche auch die Masse mit in Rechnung gezogen wird.

Geht man als das Einfachste von der Voraussetzung aus, daß die Quarzkörnchen entweder Kugelform oder Würfelform besitzen, so berechnet sich aus dem bekannten Durchmesser bezw. Würfelseite eines Kornes dessen Masse und Oberfläche und aus dem bekannten spezifischen Gewicht dessen absolutes Gewicht. Auf diese Berechnung hin läßt sich leicht nachstehende Zusammenstellung geben.

	Korndurchmesser.	Im Mittel.	Kugeloberfläche. In 1 gr.	Kugeloberfläche. Verhältniß.	Würfeloberfläche. In 1 gr.	Würfeloberfläche. Verhältniß.
Quarzsand I	0,01 –0,071 mm	0,036	1666,6 qcm	**1,000**	3333,2 qcm	**1,000**
» II	0,071–0,114 »	0,092	652,2 »	**0,391**	1304,4 »	**0,391**
» III	0,114–0,171 »	0,142	422,5 »	**0,253**	845,0 »	**0,253**
» IV	0,171–0,25 »	0,210	285,7 »	**0,172**	571,4 »	**0,172**
» V	0,25 –0,5 »	0,380	157,9 »	**0,095**	315,8 »	**0,095**
» VI	0,5 –1,0 »	0,750	80,0 »	**0,047**	160,0 »	**0,047**
VII	1,0 –2,0 »	1,500	40,0 »	**0,024**	80,0 »	**0,024**

Mag man nun die Quarzkörnchen als Kugeln, Würfel oder Polyeder irgendwelcher Art auffassen, das Verhältniß der Oberflächen der einzelnen Sortimente unter einander wird immer dasselbe bleiben, d. h. immer im reziproken Werthe analoger Axen stehen. Eine einfache Ueberlegung macht uns dann klar, daß dies auch zutreffen wird, wenn nur die Form der Körnchen einer Sorte dieselbe ist wie die der anderen, mögen sie unter sich noch so irregulär und verschieden sein. Nun ist es aber nicht gut einzusehen, weshalb gerade eine Sorte Körnchen von vorherrschend dieser Gestalt und eine andere Sorte solche von vorherrschend anderer Gestalt enthalten soll. Soweit die Feinheit es zu beobachten zuläßt, bemerkt man eine auffallende Annäherung an die Kugelform, und es ist dies keineswegs überraschend, da ja sämmtliche Sortimente Produkte der natürlichen Verwitterung sind.

Drückt man nunmehr anschließend an das gefundene Oberflächenverhältnis auch die adsorbirte Gewichtsmenge in einem Verhältniß aus, wobei auch wieder die für Quarzsand I gefundene Größe mit 1 bezeichnet wird, so müßte man, falls die Adsorption Oberflächenwirkung allein wäre, die gleiche Zahlenreihe erhalten.

Quarzsand		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Oberfläche		1,000	0,391	0,253	0,172	0,095	0,047	0,024
Adsorbirte	NH_3	1,000	0,847	0,684	0,576	0,464	0,372	0,326
»	H_2O	1,000	0,826	0,679	0,496	0,417	0,281	0,268

Die gröberen Quarzsandsorten adsorbiren also weit mehr, als ihnen entsprechend ihrer Oberfläche zukommt. Ueber die Ursachen dieser Erscheinung lassen sich erst durch eine nochmalige Zerlegung dieser Zahlenreihe Vermuthungen aussprechen.

Zerlegt man nämlich die für die Adsorption gefundene Verhältnißreihe in zwei, deren eine das auf Oberflächenwirkung zurückzuführende Gasgewicht enthält, so restirt ein zweites Verhältniß, welches sich nur allmählich vom Werthe 1. entfernt, wie die nachstehende Ausführung erweist.

Ammoniak wurde adsorbirt:

Durch Quarzsand	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
1. Durch die Oberfläche	1,000 :	0,391 :	0,253 :	0,172 :	0,095 :	0,047 :	0,024
2. Auf andere Weise	1,000 :	1,303 :	1,115 :	0,980 :	0,833 :	0,697 :	0,628
Summa:	2,000 :	1,694 :	1,368 :	1,152 :	0,928 :	0,744 :	0,652

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Giebt das gefundene Verhältniß.	1,000 :	0,847 :	0,684 :	0,576 :	0,464 :	0,372 :	0,326
Wassergas wurde adsorbirt							
1. Durch die Oberfläche	1,000 :	0,391 :	0,253 :	0,172 :	0,095 :	0,047 :	0,024
2. Auf andere Weise	1,000 :	1,261 :	1,105 :	0,820 :	0,739 :	0,515 :	0,512
Summa:	2,000 :	1,652 :	1,358 :	0,992 :	0,834 :	0,562 :	0,536
Giebt das gefundene Verhältniß.	1,000 :	0,826 :	0,679 :	0,496 :	0,417 :	0,281 :	0,268

Bei Durchführung der gleichen Berechnung für die Zahlen der *Ammon*'schen[1]) Versuche über den Einfluß der Feinheit der Bodentheilchen auf die Ammoniakadsorption stößt man auf die gleiche Erscheinung. Die Berechnung ergiebt:

Für Ammoniak.

Quarzsand.	I.	II.	III.	IV.	V.
1. Das durch die Oberfläche adsorbirte Gas	1,000 :	0,400	0,192	0,079	0,047
2. Das auf andere Weise adsorbirte Gas	1,000 :	1,316	1,252	1,063	0,823
Summa:	2,000 :	1,716 :	1,444 :	1,142 :	0,870
Giebt das gefundene Verhältniß	1,000 :	0,858 :	0,722 :	0,571 :	0,435

Es konnten diese Verhältnisse deshalb nicht übergangen werden, weil es nun eine offene Frage ist, welchem Momente die unter 2. aufgeführte adsorbirte Menge ihr Entstehen verdankt. Jene drei ursächlichen Momente, welche Eingangs als die einzigen bisher bekannten aufgeführt wurden, wirken alle entweder genau im Verhältniß der Oberfläche oder doch annähernd hierzu, da sich die chemischen Kräfte zunächst doch im Maße der Oberfläche als deren Angriffspunkte geltend machen. Uebrigens ist für diesen speziellen Fall die Mitwirkung chemischer Kräfte sehr unwahrscheinlich. Die Zahlen selbst legen den Gedanken nahe, daß es hier nicht die Oberfläche, sondern die Masse ist, da sich das zweite Verhältniß nur allmählich vom Werthe 1 entfernt, und es ist wohl das Wahrscheinlichste, daß man es hier mit einer der Absorption der Gase in Flüssigkeiten analogen Erscheinung, d. h. mit einer intramolekularen Einlagerung der Gasmoleküle zwischen die Körpermoleküle zu thun habe, also gewissermaßen

[1]) *Wollny*'s Forschungen. Bd. II. p. 1—46.

mit einer Auflösung der Gase im festen Körper. Ist doch die Diffusion der Gase durch feste Körper vielfach erwiesen, und hegte schon *Graham*, neuerdings *Troost*[1]) (1884) die Vermuthung, daß die Diffusion der Gase in naher Beziehung stehe zur Adsorption derselben. Die geringe Abnahme des Verhältnisses ließe sich dann leicht mit der größeren Schwierigkeit des Eindringens in die tieferen Schichten des Kornes erklären, auch fände eine Erscheinung, deren im Späteren «Ueber die Funktion der Zeit bei der Adsorption» Erwähnung gethan werden soll, an dieser Auffassung eine wesentliche Stütze. Auch die Ergebnisse der *Kayser*'schen Untersuchungen könnten hiermit erklärt werden. Wie schon gesagt, ging *Kayser* von dem Gedanken aus, zunächst die Adsorptionsgröße an genau bekannter Oberfläche, und hierauf aus der gefundenen Adsorptionsgröße die Oberfläche eines feinen Pulvers zu bestimmen. Dieser Plan mußte aber aufgegeben werden, und wenn dies geschah, so war damit anerkannt worden, daß es die Oberfläche allein nicht sein konnte, welche die Adsorptionsgröße bestimmte. Beruhe nun, was hier angenommen wird, die Adsorption zum Theil auf Oberflächen-, zum Theil auf Massenwirkung, so ist es doch selbstverständlich, daß die verschiedene Adsorptionsgröße nicht einfach durch das Multiplum der Oberfläche ausgedrückt werden kann. Noch sei erwähnt, daß sich auch *Bunsen*[2]), bevor er durch die glückliche Entdeckung der permanenten Wasserschichten eine Erklärung für die unverhältnißmäßig lange Dauer der Adsorption gefunden hatte, in ähnlichem Sinne aussprach, indem er sagt: «Die unverhältnißmäßig lange Dauer der Adsorption wird kaum anders als durch die Annahme begreiflich, daß die Glasmasse für Gase nicht völlig undurchdringlich sei, und daß die Theilchen der liquid gewordenen Kohlensäure bei dem Eindringen in die molekularen Interstitien des Glases einen Widerstand zu überwinden haben, der sich in einem mit der Zeit wachsenden Verhältniß steigert».

Das Ergebniß dieser Versuchsreihe ließe sich in folgende 3 Sätze zusammenfassen.

1) Die bisherige theoretische Auffassung der Adsorptionserscheinungen reicht nicht aus, um alle hierher gehörigen

[1]) *Lehmann*, Molekularphysik. Bd. II. p. 82.
[2]) Annalen der Physik. N. F. Bd. XX. p. 545.

durch das Experiment nachweisbaren Erscheinungen zu erklären.

2) Die Adsorptionsgröße ist um so kleiner, je geringer die Feinheit des Materiales, jedoch nicht proportional dem Abnehmen der Oberflächen.

3) Adsorption und Hygroskopizität sind, soweit es sich um den Einfluß der Oberfläche handelt, denselben Gesetzmäßigkeiten unterworfen.

Versuchsreihe II.

Einfluß der Temperatur auf die Adsorption von Kohlensäure und Ammoniak.

Wie den Einfluß der Temperatur ist diese Versuchsreihe auch dazu geeignet, den Einfluß des verschiedenen Materiales zur Anschauung zu bringen. Die Gewinnung der Zahlen geschah auf die schon beschriebene Weise; nur sei hier hinzugefügt, und es gilt dies für alle späteren Versuche, daß der Eintritt einer vollkommenen Sättigung allem Gesagten zu Folge schon von vorneherein nicht erwartet werden konnte, und daß ein solcher auch niemals eintrat. Wenn daher trotzdem im Späteren von dem Eintritt einer Sättigung gesprochen wird, so bedeutet dies im Hinweis hierauf nur den Eintritt jener Periode, in welcher die Gasverdichtung nur mehr durch die Absorption in den permanenten Flüssigkeitsschichten oder durch allenfallsige schwerfällige chemische Reaktionen bedingt war. Die so entstandene tägliche Aufnahme war im Vergleich zur Gesammtaufnahme eine verschwindend kleine.

Kohlensäure bei 0°.

	Quarz.	Kaolin.	Humus.	$Fe_6(OH)_6$	$CaCO_3$
v	44,156	44,963	44,963	43,960	44,100
P_1	38,8713	35,2291	35,2291	39,3320	37,5293
P_2	62,5844	43,1275	41,2757	58,1445	52,6585
p_3	23,7211	7,9012	6,0503	18,8170	15,1342
p_4	62,6187	43,1684	41,3156	58,1825	52,6961
P_3	62,6242	43,1865	41,4669	59,4951	52,7003
100 gr adsorbiren	0,023	0,329	2,501	6,975	0,028

Kohlensäure bei 10° C.

	Quarz.	Kaolin.	Humus.	$Fe_6(OH)_6$	$CaCO_3$
v	44,156	44,963	44,963	43,960	44,100
P_1	38,8713	35,2291	35,2291	39,3320	37,5293
P_2	62,5839	43,1275	41,2757	58,1445	52,6511
p_3	23,7206	7,9012	6,0503	18,8170	15,1268
p_4	62,6159	43,1656	41,3129	58,1800	52,6861
P_3	62,6210	43,1841	41,4415	59,2529	52,6942
100 gr adsorbiren	0,021	0,298	2,125	5,702	0,053

Kohlensäure bei 20° C.

	Quarz.	Kaolin.	Humus.	$Fe_2(OH)_6$	$CaCO_3$
v	43,960	44,963	44,963	43,960	33,188
P_1	39,3320	35,2291	35,2291	39,3320	31,9147
P_2	49,8376	43,1275	41,2757	58,1445	38,8524
p_s	10,5092	7,9012	6,0503	18,8170	6,9400
p_t	49,8715	43,1630	41,3104	58,1776	38,8784
P_3	49,8739	43,1812	41,4177	59,1286	38,8812
100 gr adsorbiren	0,023	0,261	1,773	5,054	0,034

Kohlensäure bei 30° C.

	Quarz.	Kaolin.	Humus.	$Fe_2(OH)_6$	$CaCO_3$
v	43,960	44,963	44,963	43,960	33,188
P_1	39,3320	35,2291	35,2291	39,3320	01,9147
P_2	49,8376	43,1275	41,2757	58,1445	38,8524
p_s	10,5092	7,9012	6,0503	18,8170	6,9400
p_t	49,8692	43,1606	41,3080	58,1753	38,8766
P_3	49,8715	43,1776	41,3975	58,9795	38,8779
100 gr adsorbiren	0,022	0,215	1,479	4,274	0,019

Ammoniak bei 0°.

	Quarz.	$^2/_3$ Qu. $^1/_3$ Ka.	$^1/_3$ Qu. $^2/_3$ Ka.	Kaolin.	$^2/_3$ Ka. $^1/_3$ Hu.	$^1/_3$ Ka, $^2/_3$ Hu.	Humus,	$^2/_3$ Hu, $^1/_3$ Qu.	$^1/_3$ Hu. $^2/_3$ Qu.	$Fe_2(OH)_6$	$CaCO_3$
v	44,156	42,334	45,869	43,960	44,887	45,732	41,786	44,630	44,100	45,812	42,334
P_1	38,8713	33,0949	36,8088	39,3638	39,6529	36,0500	39,4781	40,1701	37,5293	36,7978	33,0949
P_2	51,3433	44,2314	46,8418	49,5172	50,1645	44,7047	46,1958	47,1280	43,6056	43,1195	37,1562
p_s	12,4763	11,1403	10,0366	10,1571	10,5157	8,6587	6,7218	6,9605	6,0785	6,3232	4,0626
p_t	51,3365	44,2247	46,8345	49,5102	50,1575	44,6975	46,1893	47,1207	43,5984	43,1118	37,1490
P_3	51,3498	44,2557	46,8829	49,5834	50,5101	45,3628	47,4296	47,5221	43,7229	43,3650	37,1594
100 gr adsorb.	0,107	0,278	0,482	0,721	3,353	7,684	18,452	5,767	2,048	4,004	0,256

Ammoniak bei 10° C.

v	44,156	42,334	45,869	43,960	44,887	45,732	41,786	44,630	44,100	45,812	
P_1	38,8713	33,0949	37,3035	39,3638	39,6529	36,0500	39,4781	40,1701	37,5293	36,7978	
P_2	51,3422	47,3939	49,7598	49,5201	48,3816	44,6890	46,1940	47,0694	43,6074	43,1321	
p_s	12,4752	14,3039	12,4607	10,1600	8,7322	8,6429	6,7200	6,9019	6,0803	6,3358	
p_t	51,3343	47,3865	49,7516	49,5121	48,3734	44,6806	46,1866	47,0610	43,5990	43,1233	
P_3	51,3437	47,4135	49,7927	49,5657	48,6022	45,1732	47,0942	47,3635	43,7052	43,3371	
100 gr adsorb.	0,075	0,189	0,330	0,527	2,620	5,698	13,506	4,383	1,747	3,374	

Ammoniak bei 20° C.

v	44,156	42,334	45,869	43,960	44,887	45,732	41,786	44,630	44,100	45,812	44,963
P_1	38,8713	33,0949	37,3035	39,3638	39,6529	36,0500	39,4781	40,1701	37,5293	36,7978	35,2291
P_2	51,3428	47,3922	51,3185	49,5201	48,4136	44,7324	46,2081	47,0859	43,6110	43,1412	46,2617
p_s	12,4758	14,3022	14,0199	10,1600	8,7642	8,6864	6,7341	6,9184	6,0839	6,3449	11,0364
p_t	51,3339	47,3840	51,3093	49,5111	48,4043	44,7231	46,1998	47,0765	43,6016	43,1313	46,2527
P_3	51,3408	47,4050	51,3457	49,5540	48,5754	45,1050	46,9079	47,3070	43,6703	43,2994	46,2671
100 gr adsorb.	0,055	0,147	0,259	0,422	1,952	4,396	10,515	3,332	1,129	2,649	0,130

Ammoniak bei 30° C.

	Quarz.	$\frac{2}{3}$ Qu. $\frac{1}{3}$ Ka.	$\frac{1}{3}$ Qu. $\frac{2}{3}$ Ka.	Kaolin.	$\frac{2}{3}$ Ka. $\frac{1}{3}$ Hu.	$\frac{1}{3}$ Ka. $\frac{2}{3}$ Hu.	Humus.	$\frac{2}{3}$ Hu. $\frac{1}{3}$ Qu.	$\frac{1}{3}$ Hu. $\frac{2}{3}$ Qu.	$Fe_2(OH)_6$	$CaCO_3$
v	44,156	42,334	45,869	43,960	44,887	45,782	41,786	44,630	44,100	45,812	44,963
P_1	38,8713	33,0949	37,3035	39,3638	39,6529	36,0500	39,4781	40,1701	37,5293	36,7978	35,2291
P_2	51,3426	47,3918	51,3183	49,5197	48,4130	44,7315	46,2063	47,0995	43,6110	43,1415	46,2745
p_s	12,4756	14,3018	14,0197	10,1596	8,7636	8,6855	6,7323	6,9320	6,0839	6,3452	11,0492
p_t	51,3328	47,3827	51,3084	49,5099	48,4029	44,7213	46,1971	47,0891	43,6006	43,1306	46,2645
P_3	51,3385	47,3991	51,3390	49,5460	48,5445	45,0427	46,7759	47,2742	43,6573	43,2904	46,2783
100 gr adsorb.	0,046	0,115	0,218	0,355	1,616	3,700	8,599	2,670	0,932	2,518	0,125

Läßt man zunächst den Wechsel der Temperatur aus den Betrachtungen fort, so fällt vor Allem der große relative Unterschied, mit welchem die einzelnen Bodenkonstituenten sich der sie umströmenden Gase bemächtigen, in die Augen. Weiters aber deuten die Zahlen an, daß die Adsorption eine ganz spezifische Wechselwirkung zwischen Substanz und Gas bedeutet, denn wenn z. B. der Humus nahezu das Vierfache von dem zurückhält, was das Eisenoxydhydrat an adsorbirtem Ammoniak beherbergt, so kommt dieses letztere dem Humus bei Adsorption der Kohlensäure wieder zuvor. Alle diese Verhältnisse deuten von Neuem darauf hin, daß die Adsorption nicht nur Flächenanziehung sei. So kam z. B. Kaolin in einem staubfeinen Pulver zur Anwendung, Eisenoxydhydrat dagegen in relativ groben muschelig gebrochenen Körnchen; und dennoch zeigte das letztere durchweg ein weit kräftigeres Adsorptionsvermögen als der Kaolin. *Ammon* [1]) findet dafür, wie überhaupt für das verschiedene Verhalten der Bodenkonstituenten nur eine Erklärung in den chemischen Veränderungen, welche dieselben bei Zuführung von Gasen in Folge der leichten Umsetzungsfähigkeit ihrer Bestandtheile erleiden. Verfasser kann dieser Ansicht nicht beipflichten, so einfach damit auch die Erklärung abgemacht sein könnte. Denn das übrige Verhalten und gerade das hier beobachtete Verhalten zur Temperatur weist zu deutlich darauf hin, daß die Hauptmasse des adsorbirten Gases (es gilt dies zum Mindesten für Ammoniak und Wasser) auf physikalische Weise zurückgehalten wird.

Bezüglich des Einflusses der Temperatur zeigen die Zahlen, daß zwischen 0° bis 30° C. die Adsorptionsgröße mit zunehmender Temperatur

[1]) Forschungen a. d. Geb. der Agrikulturphysik. II. pag. 45.

abnimmt und zwar steht diese Abnahme in naher Beziehung zur zunehmenden Tension.

Zweifelsohne wird ein Körper um so mehr verdichten können, je geringer die Widerstände sind, welche sich ihm bei diesem Vorgange entgegenstellen. Diese Widerstände sind ihm aber, solange wir die Adsorption als physikalisch bewerkstelligte Anziehung der Gasmoleküle ansehen, in der Tension der Gase gegeben, d. h. in dem Bestreben derselben, in Gasform zu verbleiben. Ist die Tension groß, so vermag wenig, ist sie geringer, mehr verdichtet zu werden. Durch erhöhte Temperatur der zu adsorbirenden Gasart wird aber deren Tension erhöht, und es müßte deshalb mit steigender Temperatur immer weniger zurückgehalten werden, was auch thatsächlich der Fall ist, und nicht nur dies, es müßte auch die zurückgehaltene Gasmenge genau im Verhältniß zum reziproken Werthe der Tension stehen. Nun wissen wir aber, daß neben rein physikalischen Momenten auch chemische Kräfte am Verdichtungsprozeß betheiligt sind, und es wird aus diesem Grunde auch nur annähernd der Zusammenhang zwischen Tension und Adsorption durch das Experiment nachweisbar werden, derselbe wird um so mehr verwischt werden, je mehr die auf physikalische Weise bewirkte Gasverdichtung gegen die auf andere Weise bewirkte zurücktritt. Um nun den Gang der Verdichtung mit der Tension bequem verfolgen zu können, wurden nachstehend die Versuchsergebnisse wieder in Verhältnißzahlen ausgedrückt, wobei die bei 0^0 gewonnene Größe zum Ausgangspunkt diente. Der reziproke Werth der Tension wurde zum Vergleiche ebenfalls von dem bei 0^0 mit 1. bezeichneten Werthe aus in Verhältnißzahlen an den Kopf der Tabelle gestellt. Um analoge Betrachtungen nicht trennen zu müssen, wurden die Resultate über Wassergasaufnahme schon hier mit in die Berechnung hereingezogen, obwohl die Resultate der Versuche hierüber und deren Besprechung erst in der nächsten Versuchsreihe gegeben werden kann.

Ammoniak.

Temperatur.	0°	10° C.	20° C.	30° C.
Tension	4,19 atm.	6,02 atm.	8,41 atm.	11,45 atm.
reciprok $\frac{1}{T}$	0,239 »	0,166 »	0,119 »	0,088 »
Verhältniß	**1 :**	**0,69 :**	**0,50 :**	**0,37**
Quarz adsorbirte	1 :	0,70 :	0,51 :	0,43
$^2/_3$ Qu. $^1/_3$ Ka. »	1 :	0,68 :	0,53 :	0,41
$^1/_3$ Qu. $^2/_3$ Ka. »	1 :	0,70 :	0,53 :	0,45
Kaolin »	1 :	0,73 :	0,58 :	0,49
$^2/_3$ Ka. $^1/_3$ Hu. »	1 :	0,78 :	0,58 :	0,48
$^1/_3$ Ka. $^2/_3$ Hu. »	1 :	0,74 :	0,57 :	0,48
Humus »	1 :	0,73 :	0,56 :	0,46
$^2/_3$ Hu. $^1/_3$ Qu. »	1 :	0,76 :	0,58 :	0,46
$^1/_3$ Hu. $^2/_3$ Qu. »	1 :	0,85 :	0,55 :	0,45
Eisenoxydhydrat »	1 :	0,84 :	0,66 :	0,62
Kohlens. Kalk »	1 :	0,— :	0,51 :	0,49

Kohlensäure.

Tension	34,40 atm.	46,05 atm.	58,84 atm.	73,84 atm.
reciprok $\frac{1}{T}$	0,0238 »	0,0217 »	0,0169 »	0,0135 »
Verhältniß	**1 :**	**0,76 :**	**0,59 :**	**0,47**
Quarz adsorbirte	1 :	0,91 :	1,00 :	0,96
Kaolin »	1 :	0,91 :	0,79 :	0,65
Humus »	1 :	0,85 :	0,71 :	0,59
Eisenoxydhydrat »	1 :	0,82 :	0,72 :	0,61

Wassergas.

Tension	4,5687 mm	9,1398 mm	17,3632 mm	31,5096 mm
reciprok $\frac{1}{T}$	0,2188 »	0,1094 »	0,0576 »	0,0317 »
Verhältniß	**1 :**	**0,50 :**	**0,26 :**	**0,15**
Quarz adsorbirte	1 :	0,48 :	0,28 :	0,19
$^2/_3$ Qu. $^1/_3$ Ka. »	1 :	0,46 :	0,23 :	0,13
$^1/_3$ Qu. $^2/_3$ Ka. »	1 :	0,47 :	0,22 :	0,15
Kaolin »	1 :	0,52 :	0,27 :	0,24
$^2/_3$ Ka. $^1/_3$ Hu. »	1 :	0,61 :	0,24 :	0,19
$^1/_3$ Ka. $^2/_3$ Hu. »	1 :	0,51 :	0,24 :	0,17
Humus »	1 :	0,54 :	0,26 :	0,16
$^2/_3$ Hu. $^1/_3$ Qu. »	1 :	0,52 :	0,24 :	0,16
$^1/_3$ Hu. $^2/_3$ Qu. »	1 :	0,52 :	0,29 :	0,24
Eisenoxydhydrat »	1 :	0,59 :	0,30 :	0,19
Kohlens. Kalk »	1 :	0,49 :	0,24 :	0,15

Die vorstehende Zerlegung der Versuchsergebnisse bietet also eine hinreichende Bestätigung für das Vorausgeschickte. Die Adsorptionsgröße geht im Allgemeinen mit dem reziproken Werth der Tension parallel, je weiter dieses Verhältniß, desto weiter ist auch das Verhältniß der Abnahme. Die fast durchweg zu beobachtende Neigung zu einem engeren Verhältniß, als dies die Tension bietet, läßt sich wohl größtentheils auf die Mitwirkung chemischer Reaktionen zurückführen, zumal eine solche Depression um so größer wird, je größer die Wahrscheinlichkeit für chemische Prozesse in der Substanz ist.

Versuchsreihe III.

Einfluß der Temperatur auf die Hygroskopizität.

Während in den eben genannten Versuchen die angewandte Gasart bei allen Temperaturen die gleiche relative Zusammensetzung behielt, denn sie war homogen, so ist dies bei den nunmehrigen Versuchen über die Wasseraufnahme nicht ohne Weiteres der Fall. Die hygroskopische Sättigung kann ja nur aus einem Gemisch von atmosphärischer Luft mit Wassergas geschehen und in Folge der bei verschiedener Temperatur verschiedenen Sättigungskapazität der Luft wird also zugleich mit der Temperatur auch die relative Zusammensetzung des Gasgemisches verändert. Es stehen jedoch Mittel zu Gebote, diese zunächst störenden Inkongruenzen auf einfache Weise zu beseitigen. Gelangt die Luft bei einer tieferen Temperatur zur Sättigung, so kann sie nach ihrer Sättigung auf jede gewünschte Temperatur erhöht werden, ohne zugleich eine Veränderung ihrer relativen Zusammensetzung zu erleiden, und so wurde auch die hier nöthige Konstanz der Luftzusammensetzung gesichert.

a. Einfluß der Temperatur bei gleichem absoluten Feuchtigkeitsgehalt der Luft.

Die Luft wurde bei 0^0 mit Wassergas gesättigt und dann der Reihe nach auf 0^0, 10^0, 20^0 und 30^0 erhöht und zur Adsorption gebracht. Die gefundenen Resultate waren:

Wassergas [Luft bei 0° gesättigt] bei 0°C.

	Quarz.	Qu. 1/3 Ka. 2/3	Qu. 2/3 Ka. 1/3	Kaolin.	Ka. 1/3 Hu. 2/3	Ka. 2/3 Hu. 1/3	Humus.	Qu. 1/3 Hu. 2/3	Qu. 2/3 Hu. 1/3	$Fe_2(OH)_6$	$CaCO_3$
v	43,960	45,869	42,334	45,812	45,869	45,732	44,963	42,334	45,812	45,502	41,786
P_1	39,3638	36,8088	33,0949	36,7978	36,8088	36,0500	35,2291	33,0949	36,7978	35,4770	39,4791
P_2	47,8683	47,7343	41,9820	43,3519	46,1618	44,7703	41,6066	47,2327	51,8731	47,4403	43,1428
p_s	8,5074	10,9293	8,8902	6,5565	9,3567	8,7243	6,3814	14,1433	15,0808	11,9369	3,6659
p_t	47,8816	47,7479	41,9946	43,3660	46,1754	44,7837	41,6199	47,2445	51,8860	47,4241	43,1560
P_3	47,8951	47,8127	42,1019	43,5337	46,6078	45,4365	42,6348	48,0362	52,2518	49,2756	43,1642
Nach Tagen . .	8	8	10	16	30	42	50	32	22	66	5
100 gr adsorb.	0,159	0,593	1,207	2,558	4,621	7,482	15,904	5,598	2,426	15,512	0,224

Wassergas [Luft bei 0° gesättigt] bei 10°C.

v	44,156	43,960	42,334	41,786	45,502	45,502	44,887	45,869	45,732	44,630	44,100
P_1	38,8713	39,3320	33,0949	39,4781	35,4770	35,4770	39,6529	37,3035	36,0471	40,1701	37,5293
P_2	62,5837	54,4357	45,6764	47,9054	46,7736	44,4544	46,2248	49,5714	49,7592	55,4349	52,6564
p_s	23,7205	15,1089	12,5859	8,4303	11,3010	8,9816	6,5759	12,2727	13,7171	15,2685	15,1321
p_t	62,5936	54,4464	45,6870	47,9162	46,7850	44,4659	46,2362	49,5828	49,7705	55,4463	52,6673
P_3	62,6118	54,4872	45,7586	48,0288	47,1053	44,8079	46,8037	49,9409	49,9439	56,8516	52,6840
Nach Tagen . .	5	5	5	7	9	12	18	12	9	36	4
100 gr adsorb.	0,077	0,270	0,569	1,335	2,834	3,808	8,629	2,918	1,264	9,204	0,110

Wassergas [Luft bei 0° gesättigt] bei 20°C.

v	44,156	44,963	33,188	43,960	45,502	45,812	44,887	45,869	45,732	44,630	44,100
P_1	38,8713	35,2291	31,9147	39,3638	35,4770	36,7978	39,6529	37,3035	36,0471	40,1701	37,5293
P_2	62,5873	52,3478	45,1191	51,7832	46,7598	47,9892	46,3970	49,5432	49,7442	55,7199	52,6564
p_s	23,7241	17,1246	13,2091	12,4238	11,2872	11,1966	6,7482	12,2445	13,7021	15,5535	15,1321
p_t	62,5958	52,3571	45,1259	51,7928	46,7695	47,9989	46,4067	49,5530	49,7539	55,7297	52,6658
P_3	62,6062	52,3805	45,1617	51,8792	46,8966	48,2005	46,6864	49,7171	49,8525	56,4494	52,6740
Nach Tagen . .	4	4	5	7	7	7	12	6	5	18	4
100 gr adsorb.	0,044	0,137	0,271	0,695	1,126	1,800	4,145	1,340	0,719	4,627	0,054

Wassergas [Luft bei 0° gesättigt] bei 30°C.

v	44,156	44,963	33,188	41,786	45,502	45,812	44,887	45,869	45,732	44,630	44,100
P_1	38,8713	35,2291	31,9147	39,0190	35,4770	36,7978	39,6529	37,3035	36,0471	40,1701	37,5293
P_2	62,5812	52,3478	45,1191	47,4415	46,7598	47,9892	46,0609	49,5432	49,7442	55,4397	49,9136
p_s	23,7180	17,1246	13,2090	8,4255	11,2872	11,1966	6,4119	12,2445	13,7021	15,2733	12,3884
p_t	62,5884	52,3557	45,1248	57,4494	46,7681	47,9973	46,0692	49,5515	49,7524	55,4480	49,9217
P_3	62,5957	52,3691	45,1493	47,4775	46,8656	48,1417	46,2287	49,6615	49,8327	55,9010	49,9259
Nach Tagen . .	3	3	3	4	4	4	10	4	3	8	3
100 gr adsorb.	0,031	0,078	0,185	0,334	0,864	1,289	2,487	0,898	0,586	2,966	0,034

Die sich hier anschließende, in Vorigem aber schon wiedergegebene Umrechnung dieser Resultate in Relativzahlen bringt nicht nur den Zusammenhang auch der Hygroskopizität mit der Tension zum Ausdruck, sondern sie bestätigt auch die Vermuthung, daß Gasadsorption und Hygroskopizität von vornherein denselben Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Einflusses der Temperatur unterliegen.

Die nächste Frage wäre nunmehr: Wie verhalten sich die Bodenarten unter dem Wechsel der Temperatur, wenn ihnen eine für die betreffende Temperatur gesättigte Atmosphäre zu Gebote steht? Auch hierüber wurden Versuche angestellt, deren Ergebnisse nachstehende Zahlen aufweisen.

Ueber die Art und Weise der Sättigung der Luft, sowie über die Zuführung derselben zu den adsorbirenden Substanzen sind erst in nächster Versuchsreihe nähere Angaben gemacht, da diese letztere ohnedies eine ausführlichere Wiedergabe der Gewinnungsweise einer bestimmt gesättigten Atmosphäre nöthig macht.

b. Einfluß der Temperatur bei Anwendung gesättigter Luft.

Wassergas [Luft gesättigt] bei 0°.

	Quarz.	$^2/_3$ Qu. $^1/_3$ Ka.	$^1/_3$ Qu. $^2/_3$ Ka.	Kaolin.	$^2/_3$ Ka. $^1/_3$ Hu.	$^1/_3$ Ka. $^2/_3$ Hu.	Humus.	$^2/_3$ Hu. $^1/_3$ Qu.	$^1/_3$ Hu. $^2/_3$ Qu.	$Fe_2(OH)_6$	$CaCO_3$
v	43,960	45,869	42,334	45,812	45,869	45,732	44,963	42,334	45,812	45,502	41,786
P_1	33,3638	36,8088	33,0949	36,7978	36,8088	36,0500	35,2291	33,0949	36,7978	35,4770	39,4781
P_2	47,8683	47,7343	41,9820	43,3519	46,1618	44,7703	41,6066	47,2327	51,8731	47,4103	43,1428
p_s	8,5074	10,9293	8,8902	6,5565	9,3567	8,7243	6,3814	14,1433	15,0808	11,9362	3,6659
p_t	47,8816	47,7479	41,9946	43,3660	46,1754	44,7837	41,6199	47,2445	51,8860	47,4241	43,1560
P_3	47,8951	47,8127	42,1019	43,5337	46,6078	45,4365	42,6348	48,0362	52,2518	49,2756	43,1642
Nach Tagen . .	8	8	10	16	30	42	50	32	22	66	5
100 gr adsorb.	0,159	0,593	1,207	2,558	4,621	7,482	15,904	5,598	2,426	15,512	0,224

Wassergas [Luft gesättigt] bei 10° C.

v	44,156	43,960	33,188	41,786	45,502	45,812	44,887	45,869	45,732	44,630	44,100
P_1	38,8713	39,3320	31,9147	39,0190	35,4770	36,7978	39,6529	37,3035	36,0471	40,1701	37,5293
P_2	62,5923	49,9757	45,1191	47,4413	46,7598	47,9892	46,6042	49,5432	49,7442	55,6267	49,9136
p_s	23,7290	10,6474	13,2091	8,4253	11,2872	11,1966	6,9556	12,2445	13,7021	15,2604	12,3884
p_t	62,6021	49,9869	45,1269	47,4520	46,7712	48,0005	46,6155	49,5516	49,7555	55,4381	49,9247
P_3	62,6412	50,0538	45,3170	47,6877	47,3165	48,8794	47,8076	50,2596	50,1222	58,3064	49,9598
Nach Tagen . .	5	5	6	12	25	38	48	30	20	46	5
100 gr adsorb.	0,164	0,629	1,439	2,798	4,831	7,849	17,139	5,758	2,676	18,796	0,283

Wassergas [Luft gesättigt] bei 20° C.

	Quarz.	Qu. 1/3 Ka. 2/3	Qu. 2/3 Ka. 1/3	Kaolin.	Ka. 1/3 Hu. 2/3	Ka. 2/3 Hu. 1/3	Humus.	Hu. 1/3 Qu. 2/3	Hu. 2/3 Qu. 1/3	$Fe_2(OH)_6$	$CaCO_3$
v	44,963	42,334	45,502	45,812	45,869	45,732	44,963	42,334	45,812	45,502	45,502
P_1	36,2877	33,0949	35,6915	36,7978	36,8088	36,0500	36,2877	33,0949	36,7978	35,6915	35,6915
P_2	54,5796	46,9655	50,2981	43,8575	46,1831	45,7200	42,7140	47,2520	51,8992	47,6668	43,1874
p_s	18,2982	13,8754	14,6117	7,0622	9,3780	9,6745	6,4603	14,1627	15,1069	11,9782	7,4984
p_t	54,5885	46,9742	50,3074	43,8676	46,1929	45,7296	42,7535	47,2605	51,9085	47,6767	43,1974
P_3	54,6165	47,0600	50,4878	44,0466	46,6885	46,4645	43,7782	48,0894	52,2878	49,9795	43,2161
Nach Tagen . .	4	4	6	7	14	18	28	16	10	40	4
100 gr adsorb.	0,153	0,618	1,235	2,535	5,285	7,596	15,857	5,853	2,504	19,308	0,249

Wassergas [Luft gesättigt] bei 30° C.

v	44,156	33,188	33,188	45,869	45,502	45,812	44,963	45,869	45,732	45,732	44,100
P_1	38,8713	31,9147	31,9147	37,3035	35,4770	36,7973	35,2291	37,3035	36,0471	36,0471	37,5293
P_2	62,5827	47,1374	45,1191	47,3046	46,8598	47,9892	41,3952	49,5432	49,7442	42,7016	49,9140
p_s	23,7195	15,2280	13,2091	10,0047	11,2872	11,1966	6,1699	12,2445	13,7021	6,6561	12,3888
p_t	62,5894	47,1426	45,1244	47,3126	46,7675	47,9968	41,4029	49,5509	49,7513	42,7098	49,9215
P_3	62,6295	47,2401	45,3911	47,6233	47,3547	48,8790	42,5102	50,3089	50,1341	44,1147	49,9664
Nach Tagen . .	3	4	4	7	10	14	20	14	10	16	4
100 gr adsorb.	0,169	0,640	2,019	3,105	5,202	7,879	17,947	6,190	2,794	21,107	0,362

Ein Ueberblick über die letzt angeführten Resultate bietet nun zunächst ein recht befremdliches Bild. Wohl sind auch hier Schwankungen zu erkennen, doch stehen dieselben in keinerlei ersichtlichem Zusammenhang mit der Temperatur, und bewegen sich übrigens innerhalb weit engerer Grenzen, als wir es bisher gesehen hatten. Sieht man von den geringen Ausschlägen um den Mittelwerth ab, so ist wohl aus obigen Zahlen zu entnehmen, daß die aus einer gesättigten Atmosphäre aufgenommene Wassermenge auch bei wechselnden Temperaturen nahezu dieselbe bleibt.

Diese Gesetzmäßigkeit läßt sich nicht unschwer nach folgender Ueberlegung auch theoretisch begründen:

Ein Kubikmeter Luft enthält bei völliger Sättigung

bei 0° C. . . 4,6428 gr Wasser.
» 10° » . . 9,3436 » »
» 20° » . . 17,1548 » »
» 30° » . . 29,1893 » »

Die Menge des im gleichen Volum Luft enthaltenen Wassergases nimmt also mit der Temperatur beträchtlich zu, und es würde, wenn dieser Umstand allein maßgebend wäre, nicht zu verwundern sein, wenn auch die hygroskopisch zurückgehaltene Wassermenge in gleichem Maße zunehmen würde.

Andererseits ist die Tension des Wassergases

bei	0° C. . .	4,5687	mm	Quecksilberhöhe.
»	10° » . .	9,1398	»	»
»	20° » . .	17,3632	»	»
»	30° » . .	31,5096	»	»

Wie im ersten Abschnitte dieser Versuchsreihe gezeigt werden konnte, geht aber mit steigender Tension eine geringere Adsorption Hand in Hand, und zwar steht die Adsorptionsgröße annähernd im Verhältniß zum reziproken Werth der Tension. Diese letzteren Umstände bedingen also eine Abnahme der hygroskopisch zurückgehaltenen Menge nach dem Verhältniß $\frac{1}{T}$.

Wirken nun wie im gegebenen Falle die beiden Momente gleichzeitig, so würden sie als entgegengesetzte Kräfte den Einfluß der Temperatur völlig ausschalten können, wenn sie einander gleich wären.

Der maximale Feuchtigkeitsgehalt ist nun $= \frac{\text{Tension}}{1 + \alpha t} \cdot 1{,}06$ [1]).

Die Größe der bei verschiedenen Temperaturen aus gesättigter Atmosphäre aufgenommenen Wassermenge also

$$H = \frac{1}{\text{Tension}} \cdot \frac{\text{Tension}}{1 + \alpha t} \cdot 1{,}06 = \frac{1{,}06}{1 + \alpha t}.$$

Der Werth für H berechnet sich so für eine bei

0°	C.	gesättigte	Atmosphäre	auf	1,06
10°	»	»	»	»	1,02
20°	»	»	»	»	0,99
30°	»	»	»	»	0,96.

Auf diese Weise wird man schließlich zu dem Resultate geführt, daß mit steigender Temperatur nur eine minimale Abnahme der Hygroskopizitätsgröße aus gesättigter Atmosphäre verbunden ist. Auch hier werden die auftretenden chemischen Reaktionen, welche in keinerlei Zusammen-

[1]) *K. B. Lehmann,* Methoden der praktischen Hygiene. p. 133.

hang mit der Tension stehen, Unregelmäßigkeiten zu verursachen im Stande sein.

Für das Bestehen einer solchen Gesetzmäßigkeit spricht weiter nicht nur die Thatsache, daß das *Saussure*'sche Haarhygrometer unabhängig von der Temperatur den relativen Feuchtigkeitsgehalt der Luft mit hinreichender Genauigkeit anzugeben vermag, sondern es stehen auch die Resultate, zu welchen *Schlösing* gelangte, hiermit in vollster Uebereinstimmung. Auch die eigenen Versuche können diese theoretisch abgeleitete Gesetzmäßigkeit im großen Ganzen bestätigen. Allerdings lassen sich im letzteren Falle geringe Abweichungen von einer konstanten Zahl wahrnehmen. Betrachtet man aber diese Abweichungen genauer, so erkennt man, daß dieselben mit keinerlei Regelmäßigkeit auftreten, ein Beweis, daß deren Ursache nicht in der Temperatur gelegen sein kann.

Das Ergebniß der letzten beiden Versuchsreihen wäre nunmehr:

1) Die Bodenarten besitzen alle eine sehr beträchtliche Hygroskopizität und Adsorptionsfähigkeit, doch wirken diese Kräfte bei verschiedenen Konstituenten für verschiedene Gase verschieden.
   a. Vergleicht man das durch das Substanzgewicht aufgenommene Gasgewicht, so besitzt der Humus, nächstdem das Eisenoxydhydrat das größte, Quarz und kohlensaurer Kalk das geringste Aneignungsvermögen für Ammoniak. Kaolin bewegt sich in der Mitte dieser beiden Gruppen.
   b. Für Kohlensäure ist das Adsorptionsvermögen weit geringer als für Ammoniak, doch bleibt die Reihenfolge der Konstituenten dieselbe mit Ausnahme des Eisenoxydhydrates, welches mit dem Humus seinen Platz vertauscht.
   c. Bezüglich der Hygroskopizität gilt die gleiche Reihenfolge der Konstituenten wie für Kohlensäure, doch sind die aufgenommenen Wassermengen ungleich höher, selbst höher als bei Ammoniak.
2) Bodengemische wirken mit der Summe ihrer einzelnen Bestandtheile.
3) Die Adsorptionsgröße nimmt zwischen 0—30° C. mit steigender Temperatur annähernd im Verhältniß des reziproken Werthes der Tension ab.

4) Die Hygroskopizität läßt die gleiche Gesetzmäßigkeit erkennen, wenn die Atmosphäre bei den verschiedenen Temperaturen gleichen absoluten Feuchtigkeitsgehalt besitzt.

5) Ist die Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen gesättigt, also von gleichem relativen Feuchtigkeitsgehalt, so ist die Temperatur ohne bedeutenden Einfluß auf die Hygroskopizitätsgröße.

Versuchsreihe IV.

Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Hygroskopizität.

Diese Versuchsreihe ist wohl der geeignetste Ort, um die Prinzipien der Methode zur Anschauung zu bringen, welche für die ganze vorliegende Arbeit endgültig allen hygroskopischen Versuchen diente. Da es sich aber bei Benützung derselben um die Vermeidung einer Fehlerquelle handelte, welche in ungeahntem Maße an unrichtigen Angaben die Schuld trug, so wird es nothwendig, etwas weiter auszugreifen.

Nach der von *Schübler* in Vorschlag gebrachten Methode werden bekanntlich die zu untersuchenden Substanzen einfach unter einer Glasglocke in kleinen offenen Gefäßen einer Atmosphäre ausgesetzt, welche von einem Wasserspiegel aus bleibend gesättigt erhalten wird.

Temperaturschwankungen dieser Atmosphäre, wenn auch nur minimale, sind unvermeidlich. Bei steigender Temperatur wird vom Wasserspiegel aus die Atmosphäre in kurzer Zeit wieder gesättigt. Sinkt darauf die Temperatur wieder, so erscheint ein Ueberschuß an Wasserdampf in Form eines feinen Niederschlages, den die zu untersuchenden Substanzen wohl aufnehmen, nicht aber in derselben stets gesättigten Umgebung wieder abgeben können, denn bei abermaligem Steigen der Temperatur sättigt sich die Atmosphäre wieder vom leicht erreichbaren Wasserspiegel aus, während das in den Hohlräumen der Substanz niedergeschlagene Wasser nun wieder von gesättigter Luft umgeben nicht zur Verdunstung kommen kann. Dieser als Kondensation bekannte und vielfach experimentell beobachtete Vorgang macht sich nun bei hygroskopischen Versuchen recht übel geltend, und es würde zu weit führen, die verschiedenerlei Modifikationen der Versuchsanordnung wiederzugeben, welche

alle die Beseitigung dieser ungemein störenden Kondensationswassermengen zum Zwecke hatten. Am Ausgiebigsten wurde denselben dadurch begegnet, daß die beiden Vorgänge der Sättigung der Luft mit Wassergas und der Abgabe derselben an die Bodenarten räumlich so weit getrennt wurden, daß sie von zwei verschiedenen Wärmequellen aus bei konstanter Temperatur erhalten werden konnten. Die gereinigte Luft sättigte sich demnach, indem sie durch eine nach Art der Spritzflaschen eingerichtete mit Wasser gefüllte Flasche strich, deren Temperatur genau regulirt werden konnte, wurde alsdann fortgeleitet, und gelangte in dem schon beschriebenen Adsorptionsapparate mit den gleichfalls thermisch regulierbaren Bodenarten in Berührung. Die ganze Bewegung der Luft wurde durch am Ende der Leitung angebrachte Aspiratoren bewerkstelligt. Waren nun die beiden Temperaturen am Orte der Sättigung und der Adsorption gleich, so operirte man mit gesättigter Luft, war jedoch die Temperatur im Sättigungsraume eine tiefere, so enthielt die Luft auf die Adsorptionstemperatur erhöht nur einen Theil derjenigen Wassermenge, welchen sie bei dieser Temperatur aufzunehmen im Stande ist, d. h. sie besaß einen um so geringeren relativen Feuchtigkeitsgehalt, je größer die Differenz zwischen Sättigungs- und Adsorptionstemperatur war. Bei Versuchen mit gesättigter Atmosphäre blieb der Sättigungsraum zunächst solange auf einer nur um Weniges niedereren Temperatur, als der Adsorptionsraum besaß, konstant, bis unter diesen Umständen die hygroskopische Sättigung erfolgt war; erst dann wurde vollkommene Sättigung der Luft eingeleitet. Dadurch war die Möglichkeit des Auftretens von Kondensationswassermengen bis auf die letzte Zeit der Aufnahme völlig hintangehalten worden.

In analoger Weise geschahen die Versuche über den Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit, denn da die beiden Temperaturen des Sättigungs- und des Adsorptionsraumes genau regulirt werden konnten, war auch die Regulirung der relativen Luftfeuchtigkeit gegeben; denn mit der Temperatur des Wassers ist dessen Tension bekannt, und aus letzterer kann nach der schon einmal verwendeten empirischen Formel:

$$\text{absoluter Feuchtigkeitsgehalt} = \frac{\text{Tension}}{1 + \alpha t} \cdot 1{,}06$$

[wobei α in herkömmlicher Weise den Ausdehnungskoeffizienten der Gase und t die Temperatur bedeutet] leicht der absolute Feuchtigkeitsgehalt

und in gleicher Weise für die höhere Temperatur der maximale Feuchtigkeitsgehalt ermittelt werden. Aus dem Verhältniß dieser beiden Größen ergiebt sich dann ohne Weiteres der relative Feuchtigkeitsgehalt. Es bedarf einzig einer kleinen Rechnung, für eine gegebene Temperatur und gegebenen Feuchtigkeitsgehalt den Thaupunkt, d. h. diejenige niedere Temperatur anzugeben, bei welcher sich die Luft mit Wassergas zu sättigen hat, um auf die gegebene Temperatur erhöht die gewünschte relative Feuchtigkeit zu erhalten.

Aus den bekannten Werthen für die Tension[1]) sowie nach obiger Formel[2]) gestalten sich die relativen Feuchtigkeitsverhältnisse einer

bei	0°	gesättigten	auf	20° C.	erhöhten	Luft	zu	30%	rel.	Feucht.
»	8,6°	»	»	20° C.	»	»	»	50%	»	»
»	14,0°	»	»	20° C.	»	»	»	70%	»	»
»	18,2°	»	»	20° C.	»	»	»	90%	»	»
»	20,0°	»	»	20° C.	»	»	»	100%	»	»

In der dargelegten Weise wurden die Zahlen der folgenden Tabelle gewonnen, und, wie die Tabelle selbst andeutet, wurde die Substanz nicht wie bisher für jeden Versuch von Neuem ausgetrocknet, sondern dieselbe gelangte nach ihrer Sättigung in 30% feuchter Luft in eine solche von 50% und dann der Reihe nach in solche von 70%, 90% und 100% relativer Feuchtigkeit, jedesmal wenn sie sich in der vorhergehend trockeneren Luft gesättigt hatte.

Nach *Mousson*[3]) hängt für einige hygroskopische Stoffkörper die Dicke der Wasserschicht, die an einer Fläche sich ansetzt, ab von der zur Verdunstung einwirkenden Verdampfungskraft, d. i. dem Ueberschuß des Druckes der von der Temperatur bestimmten Sättigung über den vorhandenen Dampfdruck der Luft, welcher entgegengesetzt der Adhäsion die oberflächlichen Wassertheilchen mit einer von der Dicke dieser Schicht abhängigen Stärke zurückhält.

Auch der Boden zeigt in seinem hygroskopischen Verhalten dieses Abhängigkeitsverhältniß zwischen hygroskopisch zurückgehaltener Menge einerseits und der Differenz von Sättigungsdruck und gegebenem Dampf-

---

[1]) *Landolt* und *Börnstein*, Physikalisch-Chemische Tabellen.
[2]) *K. B. Lehmann*, Methoden der praktischen Hygiene. p. 133.
[3]) Aus *Soyka*, Der Boden. pag. 116.

druck sowie der Dicke der vorhandenen Wasserschicht andererseits; aber wo, wie im gegebenen Falle, sowohl die Natur des untersuchten Materiales, wie auch die untersuchte Eigenschaft selbst von so viel komplizierterer Art als bei einfachen hygroskopischen Körpern, da werden zur Zeit auch alle Bemühungen umsonst sein, dieses jedenfalls nicht einfache Abhängigkeitsverhältniß in die engen Formen einer theoretischen Gleichung zu zwängen. Man wird sich vielmehr damit begnügen müssen, zu wissen, daß der Boden um so mehr hygroskopisch bindet, je wasserreicher die Luft ist.

Wassergas bei 20° C.

	Quarz.	Kaolin.	Humus.	$Fe_2(OH)_6$	$CaCO_3$	
v	44,156	41,786	44,887	44,630	44,100	
P_1	38,8713	39,0190	39,6529	40,1701	37,5293	
P_2	62,5812	47,4415	46,0609	55,4397	49,9136	
ps	23,7180	8,4255	6,4119	15,2732	12,3885	
pt	62,5897	47,4508	46,0707	55,4495	49,9232	Bei 30%
P_3	62,6003	47,4925	46,3307	56,1375	49,9307	relativer
Ausgesetzt . . .	12 Tage	12 Tage	12 Tage	12 Tage	12 Tage	Feuchtig-
100 gr adsorb. .	**0,045**	**0,495**	**4,055**	**4,505**	**0,061**	keit.
pt	62,5896	47,4507	46,0706	55,4494	49,9232	Bei 50%
P_3	62,6021	47,5136	46,5685	56,5910	49,9315	relativer
Weiter ausgesetzt	11 Tage	11 Tage	11 Tage	11 Tage	11 Tage	Feuchtig-
100 gr adsorb. .	**0,053**	**0,746**	**7,765**	**7,475**	**0,067**	keit.
pt	62,5895	47,4506	46,0705	55,4493	49,9231	Bei 70%
P_3	62,6077	47,5392	46,7496	57,2547	49,9363	relativer
Weiter ausgesetzt	20 Tage	20 Tage	20 Tage	20 Tage	20 Tage	Feuchtig-
100 gr adsorb. .	**0,076**	**1,051**	**10,589**	**11,818**	**0,107**	keit.
pt	62,5894	47,4509	46,0705	55,4493	49,9230	Bei 90%
P_3	62,6170	47,6289	47,0756	58,2005	49,9523	relativer
Weiter ausgesetzt	18 Tage	18 Tage	18 Tage	18 Tage	18 Tage	Feuchtig-
100 gr adsorb. .	**0,119**	**2,116**	**15,676**	**18,014**	**0,237**	keit.
pt	62,5894	47,4506	46,0705	55,4493	49,9230	Bei 100%
P_3	62,6310	47,7497	47,2255	58,5664	49,9628	relativer
Weiter ausgesetzt	14 Tage	14 Tage	14 Tage	14 Tage	14 Tage	Feuchtig-
100 gr adsorb. .	**0,175**	**3,550**	**18,014**	**20,409**	**0,321**	keit.

Aus den gegebenen Zahlen lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten ableiten:

1) Die Hygroskopizitätsgröße wächst mit zunehmendem relativen Feuchtigkeitsgehalt der Luft.

2) Bei 20° C. ist die Zunahme bei gleichem Prozentintervall verschiedener relativer Luftfeuchtigkeit um so größer, je näher dieses Intervall dem höchsten Sättigungsgrade liegt.

Versuchsreihe V.

Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf die Adsorption der Gase.

Die Untersuchung geschah in folgender Weise. Die zunächst bei 100° getrockneten Bodenarten wurden mit einem entsprechenden Quantum Wasser gemischt und dann zur gleichmäßigen Vertheilung der Feuchtigkeit unter zeitweiligem Umrühren mit einem Glasstabe in geschütztem Raume einen Tag über stehen gelassen. Am folgenden Tage wurden dieselben in die Adsorptionsgläschen gefüllt, diese gewogen (P_2') und dann dem mit Wassergas gesättigten Gase ausgesetzt. Die Sättigung des Gases geschah durch eine Reihe von wassererfüllten im konstant erwärmten Raume befindlichen Gläschen, durch welche das Gas streichen mußte, bevor es in die Adsorptionsgefäße trat. Zu Ende des Versuchs gab ein abermaliges Austrocknen der Substanz den Feuchtigkeitsgehalt des Bodens zu erkennen; derselbe mußte mit einer nebenher vorgenommenen Feuchtigkeitsbestimmung übereinstimmen.

Die Versuchsergebnisse waren:

Kohlensäure bei 20°C. [Gas trocken — Boden trocken].

	Quarz.	Kaolin.	Humus.	$Fe_2(OH)_6$	$CaCO_3$
v	43,960	44,963	44,963	43,960	33,188
P_1	39,3320	35,2291	35,2291	39,3320	31,9147
P_2	49,8376	43,1275	41,2757	58,1445	38,8524
ps	10,5092	7,9012	6,0503	18,8170	6,9400
pt	49,8715	43,1630	41,3104	58,1776	38,8784
P_3	49,8739	43,1812	41,4177	59,1286	38,8812
100 gr adsorbiren .	**0,023**	**0,261**	**1,773**	**5,054**	**0,034**

Kohlensäure bei 20° C. [Gas feucht — Boden feucht].

	Quarz.	Kaolin.	Humus.	$Fe_2(OH)_6$	$CaCO_3$
v	43,960	44,963	44,963	43,960	33,188
P_1	39,3320	35,2291	35,2291	39,3320	31,9147
P_2	51,7172	43,1979	41,3060	58,1239	47,4335
ps	12,3894	7,9716	6,0806	18,7964	15,5240
P_2'	53,7613	46,2760	43,1532	64,0041	50,6927
Bodenfeuchtigkeit .	16,5 %	38,6 %	30,4 %	31,4 %	20,9 %
pt	53,7831	46,2988	43,1762	64,0236	50,7069
P_3	53,7841	46,2951	43,1638	64,2417	50,7177
100 gr adsorbiren .	0,008	—	—	1,160	0,068

Ammoniak bei 20° C. [Gas trocken — Boden trocken].

v	44,156	43,960	41,786	45,812	44,963
P_1	38,8713	39,3638	39,4781	36,7978	35,2291
P_2	51,3428	49,5201	46,2081	43,1412	46,2617
ps	12,4758	10,1600	6,7341	6,3449	11,0364
pt	51,3339	49,5111	46,1998	43,1313	46,2527
P_3	51,3408	49,5540	46,9079	43,2994	46,2671
100 gr adsorbiren .	0,055	0,422	10,515	2,649	0,130

Ammoniak bei 20° C. [Gas feucht — Boden feucht].

v	44,156	44,963	44,887	44,630	44,100
P_1	38,8713	35,2291	39,6529	40,1701	37,5293
P_2	62,5812	43,1275	46,0609	55,4397	49,9136
ps	23,7180	7,9012	6,4119	15,2733	12,3884
P_2'	68,0385	44,8019	49,2323	63,0642	52,7003
Gew. des Wassers .	5,4573	1,6744	3,1714	7,6245	2,7867
pt	68,0249	44,7835	49,2152	63,0484	52,6835
P_3	70,9207	45,7153	51,7056	66,6430	54,2042
100 gr Subst. ads.	12,21	11,79	38,85	23,53	12,28
» » Wasser »	53,07	55,65	78,53	47,15	54,57

Um die Beobachtung der Gasadsorption durch feuchten Boden zu ermöglichen, mußte selbstverständlich dieser letztere über das Maß seiner hygroskopischen Sättigung angefeuchtet werden, da sonst die gleichzeitige Aufnahme von Wassergas aus der gesättigten Gasatmosphäre erstere völlig verdunkelt hätte. Vergegenwärtigt man sich nun, daß der Boden demnach den größten Theil seiner bei dieser Temperatur vorhandenen Adsorptionskräfte (wenn dieser Ausdruck gestattet ist) zu seiner hygro-

skopischen Sättigung in Anspruch genommen, mithin über keine Mittel zur Bindung nunmehr zugeführter Gase mehr verfügte, daß er dagegen bei 100° ausgetrocknet alle diese molekularen Kräfte zur Bindung des zugeführten Gases verwenden konnte, so ist schon im Voraus der Schluß zu ziehen, daß die Adsorptionsgröße getrockneter Böden ungleich höher ausfallen wird als die feuchter Böden. Nur da, wo eine chemische Vereinigung des Gases mit dem angefeuchteten Boden oder eine Absorption desselben im Bodenwasser wahrscheinlich ist, wird die zurückgehaltene Menge einen bemerkbareren Werth annehmen. Dies spricht sich nun sowohl in dem Verhalten des Eisenoxydhydrats gegen die feuchte Kohlensäure, als auch besonders im Verhalten sämmtlicher feuchten Bodenkonstituenten gegen Ammoniak aus. Hier scheint die Substanz ohne Einfluß auf die Adsorptionsgröße zu sein, vielmehr richtet sich dieselbe hier einzig nach der Menge des vorhandenen Wassers. Noch besser zeigt dieses letztere der folgende Versuch, bei welchem dieselbe Substanz (Kaolin) in verschiedenen Feuchtigkeitszuständen mit feuchtem Ammoniak in Berührung gebracht wurde.

Ammoniak bei 20°C. [Gas feucht — Boden feucht].

Kaolin.	trocken.	11,7 % feucht.	21,2 % feucht.	30,3 % feucht.	41,1 % feucht.	53,7 % feucht.
v	41,786	33,188	44,963	45,502	45,869	45,812
P_1	30,0190	31,9147	35,2291	35,4770	37,3035	36,7978
P_2	47,4542	39,9335	43,1275	43,8975	45,4816	44,9710
ps	8,4382	8,0217	7,9013	8,4235	8,1810	8,1761
P_2'	47,4542	40,8728	44,8019	46,4514	48,8466	49,3595
Gew. des Wassers	0,0000	0,9393	1,6744	2,5539	3,3650	4,3885
pt	47,4366	40,8595	44,7835	46,4333	48,8286	49,3421
P_3	47,7119	41,3907	45,7153	47,8134	50,6142	51,6210
100 gr Subst. ads.	**3,262**	**6,622**	**11,793**	**16,384**	**21,826**	**27,873**
» » Wasser »	—	**56,55**	**55,65**	**54,04**	**53,07**	**51,93**

Daß bei Aufnahme von Ammoniak durch feuchten Boden über die aufgenommene Menge vor Allem die Menge des vorhandenen Wassers entscheidet, tritt noch mehr hervor, wenn die Resultate der letzten beiden Versuche etwa in folgender Form zusammengestellt werden.

100 gr Wasser + 854 gr Kaolin adsorbiren 56,5 gr Ammoniak.
» » » + 472 » » » 55,7 » »

100	gr	Wasser	+ 445	gr	$CaCO_3$	adsorbiren	54,6	gr	Ammoniak.
»	»	»	+ 435	»	Quarz	»	53,1	»	»
»	»	»	+ 329	»	Kaolin	»	54,0	»	»
»	»	»	+ 243	»	»	»	53,1	»	»
»	»	»	+ 200	»	$Fe_2(OH)_6$	»	47,2	»	»
»	»	»	+ 202	»	Humus	»	78,5	»	»[1])
»	»	»	+ 186	»	Kaolin	»	51,9	»	»
»	»	»	ohne Substanz adsorbiren[2])				43,9	»	»

Es geht aus diesen Versuchen wohl deutlich genug hervor, daß:

Bei der Aufnahme feuchter Gase durch feuchten Boden die Art und Menge der Substanz gegenüber der Menge des Wassers in ihrem Einfluß auf die Adsorptionsgröße zurücktritt; daß dieser Vorgang wohl besser als Absorption in Wasser aufzufassen ist, welches durch die Substanz verunreinigt ist; und daß endlich die Gegenwart solcher Substanz den Absorptionskoeffizienten von Ammoniak in Wasser gegenüber dem in reinem Wasser allerdings etwas zu erhöhen vermag.

Versuchsreihe VI.

Die Funktion der Zeit bei der Hygroskopizität.

Waren im Bisherigen stets nur die Werthe für die Sättigung der Materialien unter den gegebenen Verhältnissen aufgeführt, so erheischt nunmehr die Vollständigkeit der Untersuchungen auch die Wiedergabe derjenigen täglichen Beobachtungen, welche ein Bild von dem zeitlichen Gang der untersuchten Eigenschaft zu geben im Stande sind, ein Abschnitt, welcher schon deshalb nicht übergangen werden darf, als die Litteratur hierüber so wenig enthält.

Was den Einfluß des Materiales auf die Aufnahmsdauer anbelangt, so kann die nachstehende Tabelle hierüber Aufschluß geben.

---

[1]) Die ausnahmsweise Höhe dieser Aufnahme ist wohl durch die chemische Differenz bedingt.

[2]) *Landolt* und *Börnstein*, Physikalisch-Chemische Tabellen.

Wassergas bei 20° C. Boden trocken — Luft gesättigt.

Hatte adsorbirt.	Quarz.	$^2/_3$ Qu. $^1/_3$ Ka.	$^1/_3$ Qu. $^2/_3$ Ka.	Kaolin.	$^2/_3$ Ka. $^1/_3$ Hu.	$^1/_3$ Ka. $^2/_3$ Hu.	Humus.	$^2/_3$ Hu. $^1/_3$ Qu.	$^1/_3$ Hu. $^2/_3$ Qu.	$Fe_2(OH)_6$	$CaCO_3$
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Nach 1 Tag . . .	0,095	0,453	0,711	0,96	1,50	1,83	1,96	1,07	0,87	1,11	0,136
» 2 Tagen . .	0,139	0,574	0,904	1,58	2,36	2,68	3,22	1,78	1,37	2,05	0,228
» 3 » . .	0,152	0,614	1,092	1,88	3,07	3,30	4,84	2,61	1,54	2,83	0,249
» 4 » . .	0,153	0,618	1,146	2,18	3,43	4,03	5,77	3,17	1,79	3,74	0,249
» 5 » . .	—	—	1,228	2,44	3,93	4,40	7,11	3,59	2,00	4,89	—
» 6 » . .	—	—	1,235	2,50	4,21	4,84	8,33	3,79	2,21	5,70	—
» 7 » . .	—	—	—	2,53	4,35	5,25	9,36	4,10	2,36	6,67	—
» 8 » . .	—	—	—	—	4,59	5,72	10,18	4,38	2,43	7,49	—
» 9 » . .	—	—	—	—	4,82	6,16	10,88	4,65	2,48	8,53	—
» 10 » . .	—	—	—	—	4,96	6,49	11,39	4,82	2,50	9,41	—
» 12 » . .	—	—	—	—	5,24	7,13	12,51	5,29	—	10,69	—
» 14 » . .	—	—	—	—	5,28	7,31	13,32	5,70	—	12,05	—
» 16 » . .	—	—	—	—	—	7,57	14,03	5,85	—	13,27	—
» 18 » . .	—	—	—	—	—	7,60	14,64	—	—	14,30	—
» 20 » . .	—	—	—	—	—	—	15,02	—	—	15,08	—
» 22 » . .	—	—	—	—	—	—	15,28	—	—	15,73	—
» 24 » . .	—	—	—	—	—	—	15,56	—	—	16,35	—
» 26 » . .	—	—	—	—	—	—	15,86	—	—	16,81	—
» 28 » . .	—	—	—	—	—	—	15,89	—	—	17,28	—
» 30 » . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17,70	—
» 32 » . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,20	—
» 34 » . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,52	—
» 36 » . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,87	—
» 38 » . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,18	—
» 40 » . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,31	—

Wie schon früher erwähnt werden mußte, macht diese Tabelle deutlich, daß eine thatsächliche Sättigung nicht erreicht werden konnte und andere noch längere Zeit fortgesetzte Versuche führten ebensowenig zu einem absoluten Abschluß des Prozesses. Der Eingangs geübten kritischen Untersuchung zu Folge kann auch von einem solchen nicht die Rede sein, denn es handelt sich ja bei allen hygroskopischen Versuchen nicht sowohl um eine adhärirte Wassermenge, als vielmehr um die Bildung einer dünnen Flüssigkeitsschicht, in welcher sich die anderen Gase auflösen. Diese nun dringen unter dem enormen kapillaren Druck, unter welchem sie sich befinden, zunächst in die molekularen Zwischenräume des Körpers ein und gestalten zunächst nur Theile desselben, im Verlauf einer sehr langen Zeit aber schließlich den ganzen Körper zu einer Pseudomorphose um (Verwitterung).

Auf die Rückwirkung dieses approximativen Sättigungspunktes auf alle früheren Versuchsergebnisse bedarf es wohl keines besonderen Hinweises. Ist die Angabe der Sättigung nicht konstant, so können auch alle früheren Angaben nicht völlig genau sein, doch wird diese Ungenauigkeit jene Grenze nicht überschreiten, welche die aus jenen gezogenen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten hinfällig macht. Verfasser kann ja und wird auch niemals prätendiren, in den verschiedentlichen Zahlen absolute Werthe gegeben zu haben, wohl aber kann er behaupten, daß dieselben hinreichend jene allgemeinen Gesetzmäßigkeiten zu erkennen geben, welche in den einzelnen Versuchsreihen ausgesprochen wurden.

Zum zweiten macht die gleiche Tabelle ersichtlich, daß die Dauer bis zur Sättigung je nach der Substanz sehr verschieden ist, und daß sie um so größer wird, je größer die aufgenommene Menge ist.

Trägt man weiters aus obiger Zusammenstellung für die einzelnen Bodenarten die gewichtsprozentischen Angaben einerseits, die Angaben der Zeit andererseits auf ein rechtwinkeliges Koordinatensystem, so erhält man für jede Substanz eine Kurve, welche den zeitlichen Gang der hygroskopischen Wasseraufnahme versinnbildlicht. Sämmtliche auf diese Weise entstandenen Kurven besitzen das Gemeinsame, daß sie anfangs steiler aufsteigen, allmählich aber sehr bedeutend an Intensität verlieren.

Von entschiedenem Einfluß auf die Aufnahmsdauer zeigte sich neben dem Materiale auch die Temperatur und der relative Feuchtigkeitsgehalt.

Der Eintritt der Sättigung (in obigem Sinne) erfolgte:

Nach Tagen: Bei	Quarz.	$^2/_3$ Qu. $^1/_3$ Ka.	$^1/_3$ Qu. $^2/_3$ Ka.	Kaolin.	$^2/_3$ Ka. $^1/_3$ Hu.	$^1/_3$ Ka. $^2/_3$ Hu.	Humus.	$^2/_3$ Hu. $^1/_3$ Qu.	$^1/_3$ Hu. $^2/_3$ Qu.	$Fe_2(OH)_6$	$CaCO_3$
30 °C. Luft bei 0° gesättigt	3	3	3	4	4	4	10	4	3	8	3
20 » » » 0° »	4	4	5	7	7	7	12	6	5	18	4
10 » » » 0° »	5	5	5	7	9	12	18	12	9	36	4
0 » » » 0° »	8	8	10	16	30	42	50	32	22	66	5
10 » » » 10° »	5	5	6	12	25	38	48	30	20	46	5
20 » » » 20° »	4	4	6	7	14	18	28	16	10	40	4
30 » » » 30° »	3	4	4	7	10	14	20	14	10	16	4

Humus hatte aufgenommen:

Bei Temperatur.	0° gesättigt.	10° gesättigt.	20° gesättigt.	30° gesättigt.	10° bei 0° gesättigt.	20° bei 0° gesättigt.	30° bei 0° gesättigt.
	%	%	%	%	%	%	%
Nach 1 Tag . .	0,12	1,40	1,96	3,59	1,35	1,61	2,14
» 2 Tagen . .	0,50	2,47	3,22	6,27	2,22	2,48	2,29
» 3 » . .	0,88	3,61	4,84	8,13	3,24	2,99	2,32
» 4 » . .	1,25	4,57	5,77	10,03	4,37	3,47	2,36
» 5 » . .	1,79	5,44	7,11	11,17	5,28	3,63	2,39
» 6 » . .	2,28	6,19	8,33	12,39	6,17	3,77	2,43
» 7 » . .	2,79	7,01	9,36	13,61	6,76	3,92	2,42
» 8 » . .	3,30	8,11	10,18	14,20	7,28	4,01	2,45
» 9 » . .	3,76	8,76	10,88	14,65	7,61	4,08	2,49
» 10 » . .	4,23	9,34	11,39	15,34	7,91	4,13	2,48
» 12 » . .	5,06	9,65	12,51	**15,98**	8,32	4,15	
» 14 » . .	5,95	10,37	13,32		8,49		
» 16 » . .	6,89	11,13	14,03		8,60		
» 18 » . .	7,60	12,02	14,64		8,63		
» 20 » . .	8,32	12,83	15,02				
» 22 » . .	9,09	13,62	15,28				
» 24 » . .	9,90	14,20	15,56				
» 26 » . .	10,61	14,70	15,86				
» 28 » . .	11,22	15,03	**15,89**				
» 30 » . .	11,83	15,38					
» 32 » . .	12,43	15,68					
» 34 » . .	12,96	**15,95**					
» 36 » . .	13,48						
» 38 » . .	13,99						
» 40 » . .	14,46						
» 42 » . .	14,89						
» 44 » . .	15,25						
» 46 » . .	15,59						
» 48 » . .	15,79						
» 50 » . .	**15,90**						

Die Temperatur an sich ist es also, wie diese Tabelle erweist, welche den Prozeß in auffallender Weise beschleunigt, und nicht der mit der Temperatur zunehmende Wassergehalt bei gesättigter Atmosphäre. Diese Erscheinung ist es auch, welche Verfasser im Früheren (Versuchsreihe I.) schon einmal berührte, und welche ihn in der Ansicht bestärkte, daß während der Adsorption auch eine Einwanderung von Gasmolekülen in die molekularen Zwischenräume des festen Körpers stattfinde, denn erst hieraus läßt sich eine Erklärung für diese Erscheinung geben. Höhere Temperaturen verleihen den Gasmolekülen größere Geschwindigkeit, und so werden lebhaft bewegte Gasmoleküle rascher in die Molekularinterstitien

einzudringen vermögen, als dies die sich träge fortbewegenden Moleküle niederer Temperaturen thun können.

Inwiefern der relative Luftfeuchtigkeitsgehalt von Einfluß auf die Adsorptionsdauer ist, mag durch die nachstehende Tabelle zu ersehen sein.

Humus bei 20° C. zur Adsorption ausgesetzt.

Datum.	Aufgenommen.
Der Versuch wurde bei 30 % relat. Feuchtigkeit begonnen.	
	%
31. Mai	0,00
1. Juni	1,68
2. »	2,96
3. »	3,47
4. »	3,62
5. »	3,68
6. »	3,73
7. »	3,80
8. »	3,94
9. »	3,99
10. »	4,01
11. »	4,03
12. »	4,05
Der Versuch wurde bei 50 % relat. Feuchtigkeit fortgesetzt.	
	%
13. Juni	4,91
14. »	5,77
15. »	6,41
16. »	6,96
17. »	7,36
18. »	7,60
19. »	7,63
20. »	7,68
21. »	7,74
22. »	7,75
23. »	7,76

Datum.	Aufgenommen.
Der Versuch wurde bei 70 % relat. Feuchtigkeit fortgesetzt.	
	%
24. Juni	8,03
25. »	8,47
26. »	8,74
27. »	9,00
28. »	9,31
29. »	9,51
30. »	9,70
1. Juli	9,77
2. »	9,94
3. »	10,16
4. »	10,27
5. »	10,32
6. »	10,47
7. »	10,42
8. »	10,48
9. »	10,54
10. »	10,57
11. »	10,58
12. »	10,59
13. »	10,58
Der Versuch wurde bei 90 % relat. Feuchtigkeit fortgesetzt.	
	%
14. Juli	10,85
15. »	11,28
16. »	11,65
17. »	12,06
18. »	12,48
19. »	12,96
20. »	13,44

Datum.	Aufgenommen.
	%
21. Juli	13,94
22. »	14,28
23. »	14,56
24. »	14,95
25. »	15,24
26. »	15,27
27. »	15,36
28. »	15,44
29. »	15,49
30. »	15,55
31. »	15,59
1. August	15,63
2. »	15,67
Der Versuch wurde bei 100 % relat. Feuchtigkeit fortgesetzt.	
	%
3. August	16,11
4. »	16,49
5. »	16,75
6. »	16,93
7. »	17,09
8. »	17,29
9. »	17,50
10. »	17,71
11. »	17,83
12. »	17,85
13. »	17,89
14. »	17,90
15. »	17,96
16. »	18,02
Der Versuch wurde als beendet angesehen.	

Weitere Mittheilungen aus den täglich gemachten Beobachtungen wiederzugeben, möchte wohl zwecklos erscheinen, da solche einmal einen großen Ballast an Zahlen erforderlich machen und überdies keine weiteren

Schlüsse zulassen als die, welche an der Hand der schon gegebenen Tabellen abgeleitet werden konnten.

Bezüglich der Aufnahmsdauer bei Adsorption von Kohlensäure und Ammoniak können aus schon mitgetheilten Gründen nur spärliche Angaben gemacht werden. Die Art und Weise der Ammoniakdarstellung machte es nämlich erforderlich, daß der Aufnahmeprozeß verschiedene Male unterbrochen werden mußte. Allenfallsige Aufzeichnungen zur Illustration der Sättigungsdauer waren also als nicht vergleichlich werthlos und so mußte Verfasser auf die Mittheilung derselben auch von allem Anfange an verzichten. Es sei nur erwähnt, daß der Eintritt der Sättigung bei Ammoniak viel rascher erfolgte als unter denselben Bedingungen bei Wassergas, die Sättigungsdauer wuchs auch hier mit der Adsorptionsgröße und der Einfluß der Temperatur machte sich, soweit es die oberflächliche Beobachtung erkennen ließ, in der gleichen Richtung wie dort geltend. Die Aufnahme der Kohlensäure geschah noch rascher, jedenfalls bedingt durch die geringere Adsorptionsgröße.

Faßt man nunmehr, wie es bisher stets geschehen, auch die Resultate dieser Versuchsreihe in wenigen Sätzen zusammen, so sind dieselben:

1) Eine absolute Sättigung wird in keinem Falle erreicht, vielmehr läßt sich nur der Eintritt einer Periode, in welcher die Verdichtung unter eine gewisse niedrige Größe sinkt, als solche betrachten.
2) Es besteht ein Einfluß des Materiales auf die Aufnahmsdauer in dem Sinne, daß dieselbe um so größer wird, je größer die aufgenommene Gasmenge überhaupt ist.
3) Höhere Temperatur beschleunigt die Aufnahmsdauer.
4) Höherer Feuchtigkeitsgehalt der Luft verzögert dieselbe.
5) Die Aufnahme des Wassergases erfolgt langsamer als die der Gase Ammoniak und Kohlensäure.

Hiermit kann wohl der experimentelle Theil der Arbeit als abgeschlossen angesehen werden, wenn auch noch manche Frage ohne Antwort bleiben mußte, und es liegt dem Verfasser nur noch ob, in Kürze noch einmal alles das zusammenzufassen, was er als das Wesentlichste der ganzen Untersuchung betrachtet und was sich in der Breite derselben mehr und mehr verlieren mußte.

Schlußbetrachtung.

Die Adsorption im weitesten Sinne des Wortes bezeichnet eine molekulare Erscheinung, und umfaßt in diesem Sinne alle jene ursächlichen Momente, welche ein Zurückhalten von Gasmolekülen an und in festen Körpern bewerkstelligen. Nur dem Sprachgebrauche nach unterscheidet man zwischen Hygroskopizität und Gasadsorption (Adsorption im engeren Sinne), welche im Grunde identische Erscheinungen sind.

Bedingt wird das Zurückhalten von Gasmolekülen durch eine Reihe von Einzelvorgängen. Diese sind:

1) Oberflächenattraktion. Es bestehen an der Oberfläche aller festen Körper molekulare Kräfte, welche, der Adhäsion verwandt, sehr energisch auf die zunächstliegenden Gasmoleküle wirkend, dieselben fast momentan an die Oberfläche des festen Körpers bringen und hier zu einer dichten theilweise flüssigen, vielleicht auch festen Hülle zusammendrängen, bis eine Gleichgewichtslage herrscht, in welchem der Körper verharren würde, wenn nicht Aenderungen in seiner Umgebung oder in seiner Beschaffenheit eintreten. Dieser Prozeß erfolgt fast momentan und mit großer Energie, ja so energisch, daß anfänglich der ganze Adsorptionsprozeß diesem Vorgange allein zugeschrieben wurde. Er verursacht ebensowohl das anfängliche steile Aufsteigen der Adsorptionskurve, wie er auch den größten Theil der beobachteten frei werdenden Wärme liefert, und so den Anstoß zu einer Reihe von weiteren Prozessen giebt. Die Zahl der auf diese Weise festgehaltenen Moleküle hängt ab:

von der Substanz des Körpers und der des Gases;
von der Größe der Oberfläche;
von der Geschwindigkeit und Weglänge der Gasmoleküle.

2) Molekülinvasion. Die also angezogenen Gastheile dringen theils in Folge des hohen Druckes, unter welchem sie sich befinden, theils in Folge feinster Kapillaren in die Molekularzwischenräume des festen Körpers ein, und bieten so eine der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten analoge Erscheinung. Der Prozeß erfolgt langsamer als der erstere, und ist erst beendet, wenn die Widerstände, welche sich dem vordrängenden Gasmoleküle entgegenstellen, nicht mehr überwunden werden können.

Wie oben ist die Zahl der zurückgehaltenen Moleküle abhängig von der Substanz des Gases und des Körpers. An die Stelle der Oberfläche

des letzteren tritt hier dessen Masse, und während oben auch die Geschwindigkeit der Moleküle die Anzahl derselben bestimmte, hat dieselbe hier nur einen Einfluß auf die Dauer des Prozesses.

3) Absorption. Bedingt durch die Oberflächenanziehung bildet sich sehr bald um die Oberfläche des festen Körpers eine feinste Flüssigkeitsschicht, welche nunmehr anderen Gasen zum Absorbens dient. Begünstigt von dem hohen Druck, unter welchem sie sich befindet (*Bunsen* berechnet Hunderte von Atmosphären), steigert sich ihre Fähigkeit, Gase zu absorbieren, bis zu Zahlen, welche unsere Vorstellung über derartige Vorgänge überbieten. Der Prozeß erstreckt sich, wie die *Bunsen*'schen Versuche darthun, bis zu seiner Beendigung über Jahre hinaus.

4) Chemische Reaktionen. Abgesehen von einfachen chemischen Bindungen, welche nicht eigentlich in das Gebiet der Gasadsorption gehören, regen sich nun zwischen den eingewanderten Gasmolekülen und den Molekülen des festen Körpers die verschiedentlichsten unter gewöhnlichen Verhältnissen großentheils unbekannten chemischen Thätigkeiten. Der hohe kapillare Druck zusammen mit der bei der anfänglichen Verdichtung recht bedeutenden Wärmeentwickelung führt dazu, Prozesse, welche die chemische Verwandtschaft allein nicht zu erzeugen vermochte, einzuleiten und dauernd zu erhalten. Allmählich und sehr langsam dringen die angezogenen Gastheile von der Oberfläche aus, alles um sich her chemisch umgestaltend, vor, und bilden so den Anfang zur Verwitterung des Körpers; ja es möchte scheinen, als ob die Verwitterung nicht nur die Folge dieses Prozesses als vielmehr die Adsorption in ihren endlichen Stadien selbst sei. Nur die ungeheure Schwerfälligkeit, mit welcher sich der Körper neuen Sättigungsmöglichkeiten anpaßt, läßt es nicht erkennen, ob die Verwitterung eines Körpers unter dem Einfluß eines bestimmten Gases oder Gasgemisches mit der völligen Sättigung dieses Körpers mit dem Gase oder Gasgemische zusammenfällt. Jedenfalls kann man sich den komplizirten und noch fast völlig unbekannten Chemismus der Verwitterung ohne die Mitwirkung dieser so intensiven molekularen Kräfte nicht wohl vorstellen.

Unter den genannten vier Einzelvorgängen sind es nun aber nur die beiden ersten, welche innerhalb der Versuchszeit außer Wirkung treten. Für den dritten kann nach den Beobachtungen *Bunsen*'s eine Beendigung erst nach vielen Jahren erwartet werden und den chemischen Thätig-

keiten im obigen Sinne ist ein Ende selbst nach diesen Zeiten nicht abzusehen.

So wäre also ein vollständiger Abschluß des Verdichtungsprozesses nicht ohne Weiteres zu erreichen, die Aufstellung von Gesetzmäßigkeiten über Abnahme und Zunahme der Adsorptionsgröße also ein Nonsens, denn diese letztere setzt ja einen Abschluß voraus. Wenn aber trotzdem derartige Gesetzmäßigkeiten ausgesprochen wurden, und wenn dieselben gerade hier noch einmal kurz zusammengefaßt werden sollen, so erklärt sich das aus Folgendem. Die Erscheinung in toto verläuft in ihren Anfangsstadien sehr energisch, nach und nach aber abnehmend, schließlich mit so geringer Intensität, daß eine dadurch bedingte tägliche Gewichtszunahme der Beobachtung entfällt. Es gelingt deshalb, den Vorgang in seinem ganzen Umfang zu trennen in einen der Beobachtung zunächst zugänglichen, den eigentlichen Verdichtungsprozeß, und einen durch Jahre hindurch mit ganz geringer Intensität wirkenden, vielleicht mit dem Verwitterungsprozeß identischen Theil, dem endlichen Verdichtungsprozeß.

Die nunmehr abgeschlossenen Untersuchungen befaßten sich in diesem Sinne nur mit dem eigentlichen Verdichtungsvorgang und so können sich auch die ausgesprochenen Gesetzmäßigkeiten niemals auf den Verdichtungsvorgang im vollsten Umfange beziehen.

Diese sind:

1) *Die Bodenkonstituenten besitzen alle ein nicht unbeträchtliches Adsorptionsvermögen; zur Beurtheilung des Maßes dieser Fähigkeit, sowie des verschiedenen Verhaltens der einzelnen Konstituenten kann die folgende Zusammenstellung dienen.*

Bei 0° adsorbiren:

	Wassergas (aus gesättigter Luft).		*Ammoniak.*		*Kohlensäure.*	
100 gr Quarz	*0,159 gr*	*197 ccm*[1])	*0,107 gr*	*145 ccm*[1])	*0,023 gr*	*12 ccm*[1])
„ „ *Kaolin*	*2,558* „	*3172* „	*0,721* „	*947* „	*0,329* „	*166* „
„ „ *Humus*	*15,904* „	*19722* „	*18,452* „	*24228* „	*2,501* „	*1264* „
„ „ $F_2(OH)_6$	*15,512* „	*19236* „	*4,004* „	*5275* „	*6,975* „	*3526* „
„ „ $CaCO_3$	*0,224* „	*278* „	*0,256* „	*320* „	*0,028* „	*14* „

[1]) *Reduzirt auf 0° und 760 mm.*

2) *Bodengemische wirken mit ihren einzelnen Bestandtheilen.*

3) *Das Adsorptionsvermögen nimmt für die gleiche Substanz zu mit der Feinheit ihrer Partikel.*

4) *Zwischen 0 und 30° C. nimmt die Adsorptionsgröße durchgehend mit zunehmender Temperatur ab.*

5) *Bei Entnahme des Wassergases aus damit gesättigter Luft wird diese Gesetzmäßigkeit nur dadurch modifizirt, daß mit der Temperatur zugleich der absolute Wassergehalt erhöht wird. Im letzteren Fall wird der Einfluß der Temperatur durch den steigenden Feuchtigkeitsgehalt nahezu ausgeglichen. Bleibt aber der absolute Wassergehalt der Luft auch bei schwelenden Temperaturen konstant, so zeigt sich ein gleicher Einfluß der Temperatur, wie er bei der Gasadsorption beobachtet wird.*

6) *Bei gleichbleibender Temperatur steigt die Hygroskopizitätsgröße mit dem relativen Luftfeuchtigkeitsgehalte.*

7) *Ist der Boden mehr als hygroskopisch angefeuchtet, so tritt an die Stelle der Adsorption die Absorption der Gase im Bodenwasser.*

8) *Steigende Temperatur beschleunigt den Verdichtungsprozeß.*